

Работа посвящена академику РАН М. Г. Воронкову
в честь его 85-летия

В. П. Фешин, Е. В. Фешина, Л. И. Жижина

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ ПИРИДИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ РАСЧЕТОВ *ab initio*

Неэмпирические квантово-химические расчеты пиридина и его 2-, 3- и 4-Х-замещенных ($X = F, Cl, Br, Me$ и Et) методами RHF/6-311G(d) и MP2/6-311G(d) указывают на чередование зарядов на атомах пиридинового кольца и заселенностей их валентных p_y -орбиталей. Оно обусловлено поляризацией связей под действием зарядов геминальных атомов по отношению к $C(n)$. Связывающие молекулярные орбитали в этих молекулах, сформированные за счет p_y -орбиталей атомов, находящихся в плоскости пиридинового кольца, не являются признаком (характеристикой) p, π -сопряжения между неподеленной парой электронов гетероатома заместителя X и π -электронной системой кольца. Результаты расчетов этими методами принципиально не различаются.

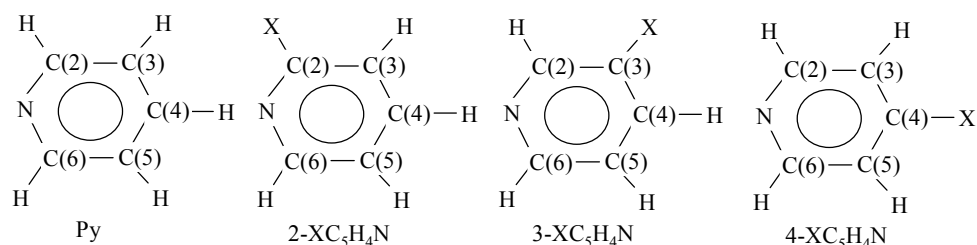
Ключевые слова: пиридин и его 2-, 3- и 4-замещенные, заряды на атомах, заселенности атомных орбиталей, молекулярные орбитали, неэмпирические квантово-химические расчеты, p, π -сопряжение.

Квантово-химические расчеты методом RHF/6-31G(d) показали [1], что более низкая частота ЯКР ^{35}Cl 2-хлорпиридина по сравнению с 3- и 4-хлорпроизводными обусловлена поляризацией связи C–Cl в первом под непосредственным воздействием частичного отрицательного заряда атома N пиридинового кольца. Аналогичной поляризацией под воздействием заряда атома N обусловлено также чередование зарядов на атомах C в этих молекулах. Согласно существующим представлениям (см., например, [2, 3]) в молекуле пиридина (Py, C_5H_5N) и его производных (XC_5H_4N) p -орбиталь атома N, перпендикулярная плоскости пиридинового кольца, участвует в образовании π -электронной системы последнего, а в галогенпроизводных пиридина неподеленная пара электронов атома галогена участвует в p, π -сопряжении с этой системой. Степень участия атома галогена в таком сопряжении должна уменьшаться при переходе от $X = F$ к $X = Cl$ и Br , поскольку при этом возрастает объем атома галогена и орбиталей их неподеленных пар электронов и, следовательно, уменьшается степень перекрывания этих орбиталей с π -электронной системой кольца.

Для дальнейшего изучения электронных эффектов в молекуле пиридина и его 2-, 3- и 4-замещенных ($X = H, F, Cl, Br, Me$ и Et) нами выполнены квантово-химические расчеты этих молекул ограниченным методом Хартри–Фока (RHF) и с последующим учетом корреляции электронов в рамках теории возмущения Меллера–Плессета второго

порядка (MP2). При этом использован базисный набор 6-311G(d),

рекомендованный для расчетов молекул, содержащих атомы химических элементов III периода таблицы Д. И. Менделеева [4]. Все расчеты выполнены с полной оптимизацией геометрии молекул по программе GAUSSIAN 94W [5]. В расчетах пиридина и его алкилзамещенных за начало системы координат выбрано ядро атома N, а для галогенпроизводных – ядро атома галогена, причем ось Z совпадала со связью галоген–углерод, а ось Y была перпендикулярна плоскости молекулы.



Согласно расчетам обоими методами остов всех изученных молекул плоский, т. е. двугранные углы равны 0 или 180°. В молекулах этилпиридина оба атома С этильной группы также лежат в плоскости кольца. Двугранные углы CCC(2)N в 2-EtC₅H₄N, CCC(3)C(4) в 3-EtC₅H₄N и CCC(4)C(3) в 4-EtC₅H₄N равны 180°. Оси симметрии *p_y*-орбиталей атомов N, С и галогена перпендикулярны плоскости молекул. В молекулах 2-, 3- и 4- $\text{XC}_5\text{H}_4\text{N}$ рассчитанные методом RHF/6-311G(d) длины связей несколько меньше, за исключением связей С–Х (X = Cl, Br, Me и Et), чем вычисленные методом MP2/6-311G(d) (табл. 1). Результаты расчетов геометрических параметров пиридина и его производных последним методом ближе к экспериментальным данным, согласно которым в пиридине длины связей N–C(2) 1.340, C(2)–C(3) 1.395, C(3)–C(4) 1.394 Å, углы C(2)NC(6) 116.8, NC(2)C(3) 123.9, C(2)C(3)C(4) 118.5, C(3)C(4)C(5) 118.3° [2, 6].

Длины связей X–C (X = Cl, Br) в 2- $\text{XC}_5\text{H}_4\text{N}$ немного больше, чем в соответствующих 3- и 4-замещенных (табл. 1). Это подтверждает результаты расчетов, ранее выполненных методом RHF/6-31G(d) [1], и не согласуется с предположением (см., например, [3]) о более высокой кратности связи С–галоген в первых молекулах по сравнению с последними.

Ранее [1] отмечалось чередование зарядов на атомах С в пиридине и его 2- и 3-хлорзамещенных. Настоящие расчеты более высокого уровня подтверждают это чередование. То же самое наблюдается и для всех других изученных молекул (табл. 2). Это обусловлено тем, что атом N в них имеет значительный частичный отрицательный заряд, под действием которого электронная плотность соответствующей связи C(*n*)X смещается к атомам С, геминальным по отношению к атому C(*n*). При этом на атомах C(2) и C(6) заряды обычно положительные, а на C(4) – небольшой отрицательный заряд.

Т а б л и ц а 1

Длины связей (d) в молекулах пиридина ($X=H$), его 2-, 3- и 4-замещенных (XC_5H_4N), рассчитанные методами RHF/6-311G(d) и MP2/6-311G(d)

X	$d, \text{Å}$						
	X-C(n)	N-C(2)	C(2)-C(3)	C(3)-C(4)	C(4)-C(5)	C(5)-C(6)	C(6)-N
Метод RHF/6-311G(d)							
H	–	1.319	1.385	1.382	1.384	1.384	1.320
2-F	1.315	1.292	1.385	1.377	1.390	1.377	1.327
2-Cl	1.744	1.300	1.386	1.379	1.387	1.379	1.324
2-Br	1.903	1.301	1.387	1.380	1.386	1.380	1.324
2-Me	1.506	1.325	1.389	1.383	1.382	1.384	1.317
2-Et	1.514	1.327	1.389	1.385	1.380	1.385	1.316
3-F	1.325	1.317	1.379	1.373	1.383	1.384	1.320
3-Cl	1.740	1.316	1.383	1.379	1.382	1.384	1.319
3-Br	1.895	1.317	1.384	1.380	1.383	1.384	1.319
3-Me	1.508	1.321	1.387	1.389	1.380	1.386	1.316
3-Et	1.517	1.324	1.386	1.391	1.378	1.387	1.314
4-F	1.318	1.320	1.384	1.376	1.376	1.384	1.320
4-Cl	1.737	1.318	1.385	1.379	1.379	1.385	1.318
4-Br	1.894	1.318	1.385	1.380	1.380	1.385	1.318
4-Me	1.507	1.322	1.381	1.390	1.385	1.386	1.317
4-Et	1.516	1.323	1.379	1.393	1.385	1.388	1.315
Метод MP2/6-311G(d)							
H	–	1.344	1.398	1.396	1.397	1.398	1.344
2-F	1.341	1.316	1.396	1.392	1.400	1.394	1.348
2-Cl	1.741	1.327	1.399	1.394	1.398	1.395	1.347
2-Br	1.905	1.327	1.400	1.394	1.398	1.395	1.347
2-Me	1.505	1.348	1.402	1.396	1.395	1.398	1.342
2-Et	1.513	1.349	1.401	1.398	1.394	1.398	1.340
3-F	1.343	1.341	1.395	1.389	1.397	1.398	1.344
3-Cl	1.732	1.340	1.399	1.394	1.396	1.397	1.344
3-Br	1.892	1.341	1.400	1.395	1.397	1.397	1.344
3-Me	1.506	1.343	1.402	1.401	1.395	1.398	1.343
3-Et	1.514	1.346	1.402	1.403	1.393	1.399	1.341
4-F	1.342	1.343	1.398	1.389	1.389	1.398	1.343
4-Cl	1.732	1.343	1.398	1.394	1.394	1.398	1.343
4-Br	1.893	1.343	1.398	1.395	1.395	1.398	1.343
4-Me	1.506	1.344	1.396	1.401	1.399	1.398	1.342
4-Et	1.514	1.345	1.395	1.403	1.399	1.400	1.341

Валентные углы (α) в молекулах пиридина (X = H), его 2-, 3- и 4-замещенных ($\text{XC}_5\text{H}_4\text{N}$)

X	α , град.						
	C(2)NC(6)	NC(2)C(3)	C(2)C(3)C(4)	C(3)C(4)C(5)	C(4)C(5)C(6)	C(5)C(6)N	XC(n)C(n + 1)
Метод RHF/6-311G(d)							
H	117.71	123.63	118.21	118.61	118.21	123.63	–
2-F	117.09	125.68	116.63	119.24	117.83	123.53	117.92
2-Cl	117.53	124.60	117.08	119.17	117.93	123.46	118.46
2-Br	117.63	124.75	117.08	119.19	117.97	123.38	118.60
2-Me	118.73	121.92	118.99	118.93	117.61	123.81	121.78
2-Et	119.06	121.61	118.96	119.17	117.45	123.76	123.57
3-F	118.44	121.99	120.46	117.19	118.70	123.21	120.15
3-Cl	118.35	122.55	119.42	117.84	118.53	123.31	120.72
3-Br	118.35	122.53	119.41	117.83	118.51	123.38	120.73
3-Me	117.95	124.51	116.56	119.62	118.29	123.07	121.76
3-Et	118.16	124.43	116.28	119.97	118.17	122.98	119.84
4-F	117.51	124.06	116.80	120.76	116.80	124.06	119.62
4-Cl	117.54	123.97	117.35	119.83	117.35	123.97	120.08
4-Br	117.59	123.95	117.38	119.76	117.38	123.95	120.12
4-Me	116.99	123.86	119.21	116.85	119.19	123.89	121.09
4-Et	116.82	123.80	119.54	116.53	119.17	124.13	119.49

Метод MP2/6-311G(d)

H	116.67	123.90	118.67	118.18	118.69	123.88	–
2-F	116.22	126.03	116.96	118.82	118.39	123.59	117.93
2-Cl	116.52	125.06	117.52	118.79	118.39	123.73	118.42
2-Br	116.55	125.12	117.39	118.86	118.42	123.66	118.33
2-Me	117.77	122.25	119.45	118.41	118.23	123.89	121.92
2-Et	118.00	122.06	119.37	118.63	118.10	123.84	123.35
3-F	117.26	122.39	120.75	116.86	119.10	123.65	120.00
3-Cl	117.39	122.87	119.70	117.48	119.06	123.50	120.57
3-Br	117.47	122.76	119.75	117.42	119.09	123.51	120.56
3-Me	116.83	124.82	117.02	119.19	118.72	123.42	121.36
3-Et	117.05	124.65	116.83	119.54	118.55	123.37	123.33
4-F	116.56	124.30	117.23	120.40	117.23	124.30	119.80
4-Cl	116.44	124.30	117.83	119.31	117.83	124.30	120.35
4-Br	116.46	124.34	117.76	119.35	117.76	124.34	120.33
4-Me	116.17	123.98	119.68	116.52	119.67	123.99	121.30
4-Et	116.01	123.90	119.96	116.31	119.57	124.25	119.94

В 2-фторпиридине сильно электроотрицательный атом F также имеет значительный отрицательный заряд, под действием которого геминальные по отношению к C(2) атомы N и C(3) имеют наибольшие отрицательные заряды по сравнению с незамещенным пиридином и его 2-Cl- и 2-Br-замещенными. Непосредственное влияние отрицательных зарядов атомов N и C(3) через пространство приводит к увеличению частичного отрицательного заряда атома C(4) по сравнению с незамещенным пиридином и его 2-Cl- и 2-Br-замещенными. Под непосредственным влиянием значительного отрицательного заряда атома F в 3-F-пиридине на атоме C(2), геминальном по отношению к атому C(3), появляется небольшой отрицательный заряд, а на другом геминальном атоме C(4) частичный отрицательный заряд становится значительным по сравнению с незамещенным пиридином и его 3-Cl- и 3-Br-замещенными. Непосредственное влияние отрицательно заряженного атома F в 4-F-пиридине на атомы C(3) и C(5), геминальные по отношению к атому C(4), приводит к увеличению их частичных отрицательных зарядов по сравнению с незамещенным пиридином и его Cl- и Br-замещенными. Атомом F в 2-, 3- и 4-F-замещенных пиридина обусловлен значительный положительный заряд на атоме C, с которым он связан.

Таким образом, распределение зарядов в изученных молекулах подчиняется общей закономерности изменения электронной плотности на атоме Y в группировках Y-Z-M и Y-Z = M под влиянием заряда атома M (см., например, [1, 7, 8]): отрицательный заряд атома M повышает электронную плотность на атоме Y, а положительный понижает ее. Это обусловлено поляризацией связи Z-Y под непосредственным воздействием заряда атома M [1, 7-9].

Заряды на атомах в изученных молекулах, рассчитанные методами RHF и MP2 (табл. 3), близки между собой, как и заселенности валентных *p*-орбиталей соответствующих атомов (табл. 4). Поскольку в базисном наборе 6-311G(d) каждая валентная орбиталь представлена в виде комбинации трех орбиталей разных размеров (см., например, [4]), приведенные в табл. 4 заселенности являются суммой трех этих составляющих.

Во всех этих молекулах происходит чередование заселенностей валентных *p_y*-орбиталей атомов C пиридинового кольца. Заселенности этих орбиталей максимальны для атомов N, C(3) и C(5), которые имеют наибольшие частичные отрицательные заряды. В молекулах 2- и 4-F-пиридина заселенности *p_y*-орбиталей атомов N, C(3) и C(5), а 3-F-пиридина – атомов C(2) и C(4) выше, чем в пиридине и его соответствующих Cl- и Br-замещенных. По-видимому, такое распределение *p_y*-электронной плотности также обусловлено поляризацией соответствующих π -связей пиридинового кольца под действием зарядов атомов N и F непосредственно через пространство.

Заряды (q) на атомах в молекулах пиридина, его 2-, 3- и 4-замещенных ($\text{XC}_5\text{H}_4\text{N}$), рассчитанные методами RHF/6-311G(d) и MP2/6-311G(d)

X	q, e						
	X	N	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)
Метод RHF/6-311G(d)							
H	–	–0.398	0.031	–0.351	–0.084	–0.351	0.030
2-F	–0.287	–0.414	0.595	–0.441	–0.069	–0.367	0.032
2-Cl	–0.092	–0.397	0.206	–0.287	–0.073	–0.340	0.030
2-Br	–0.030	–0.399	0.164	–0.298	–0.076	–0.346	0.027
2-Me	–0.632	–0.431	0.267	–0.361	–0.075	–0.353	0.027
2-Et	–0.404*	–0.431	0.257	–0.362	–0.069	–0.353	0.028
3-F	–0.310	–0.381	–0.061	0.286	–0.180	–0.333	0.016
3-Cl	–0.096	–0.394	0.103	–0.271	–0.013	–0.347	0.032
3-Br	–0.030	–0.395	0.079	–0.281	–0.036	–0.349	0.036
3-Me	–0.666	–0.398	0.013	–0.107	–0.088	–0.346	0.025
3-Et	–0.441*	–0.406	0.022	–0.107	–0.087	–0.343	0.020
4-F	–0.300	–0.408	0.043	–0.431	0.525	–0.431	0.043
4-Cl	–0.082	–0.399	0.044	–0.292	–0.001	–0.292	0.044
4-Br	–0.016	–0.397	0.044	–0.319	–0.002	–0.319	0.044
4-Me	–0.659	–0.407	0.041	–0.376	0.178	–0.388	0.044
4-Et	–0.433*	–0.406	0.040	–0.372	0.173	–0.393	0.048
Метод MP2/6-311G(d)							
H	–	–0.402	0.026	–0.346	–0.088	–0.346	0.026
2-F	–0.306	–0.417	0.597	–0.425	–0.074	–0.360	0.029
2-Cl	–0.083	–0.400	0.198	–0.285	–0.077	–0.345	0.026
2-Br	–0.022	–0.402	0.156	–0.294	–0.081	–0.341	0.023
2-Me	–0.627	–0.436	0.264	–0.356	–0.080	–0.349	0.024
2-Et	–0.399*	–0.436	0.254	–0.356	–0.074	–0.348	0.025
3-F	–0.323	–0.384	–0.060	0.287	–0.177	–0.328	0.012
3-Cl	–0.090	–0.397	0.094	–0.259	–0.023	–0.340	0.027
3-Br	–0.025	–0.398	0.071	–0.272	–0.045	–0.343	0.031
3-Me	–0.659	–0.402	0.008	–0.098	–0.096	–0.339	0.019
3-Et	–0.434*	–0.410	0.016	–0.098	–0.095	–0.336	0.013
4-F	–0.316	–0.409	0.037	–0.417	0.518	–0.417	0.037
4-Cl	–0.074	–0.402	0.040	–0.290	–0.000	–0.290	0.040
4-Br	–0.009	–0.401	0.039	–0.315	–0.006	–0.315	0.039
4-Me	–0.655	–0.412	0.038	–0.373	0.177	–0.384	0.040
4-Et	–0.427*	–0.411	0.037	–0.369	0.172	–0.388	0.043

* При X = Me и Et приведены заряды на атомах C, связанных с пиридиновым кольцом. Заряды на атоме C метильной группы при X = Et: –0.657, –0.648 и –0.650 e (RHF), –0.655, –0.646 и –0.649 e (MP2) для 2-, 3- и 4-замещенных соответственно.

Заселенности p_y -орбиталей атомов галогена, направленных перпендикулярно плоскости пиридинового кольца, ниже, чем p_x -орбиталей, лежащих в плоскости кольца (исключение составляет заселенность p_y -орбитали атома Cl в 3-Cl-пиридине). В принципе это можно объяснить участием p_y -орбиталей атомов галогена в p,π -сопряжении с π -электронной системой кольца. В 2- и 4-галогензамещенных пиридина при переходе от $X = F$ к $X = Cl$ и Br заселенности p_y -орбиталей атомов N, C(2) и C(4) уменьшаются, а в 3-замещенных возрастают. При таком переходе возрастают также заселенности p_y -орбиталей атомов галогена.

Это можно было бы объяснить уменьшением способности неподеленных пар электронов последних участвовать в p,π -сопряжении при увеличении размера p_y -орбитали атома галогена по сравнению с аналогичными орбиталями атомов C кольца. Однако такое же возрастание наблюдается и для p_x -орбиталей атомов галогена, не способных к такому сопряжению. Поэтому его следует объяснять совсем другими причинами. Уменьшение заселенностей p_z -орбиталей атомов галогена при переходе от $X = F$ к $X = Cl$ и Br соответствует соотношению электроотрицательностей последних [10].

Можно полагать, что π -связывающая молекулярная орбиталь в замещенных пиридина, сформированная атомными p_y -орбиталями, направленными перпендикулярно плоскости пиридинового кольца, является результатом p,π -сопряжения между неподеленной парой электронов гетероатома X и его π -электронной системой. В табл. 5 представлены энергии таких молекулярных орбиталей, а также коэффициенты при атомных p_y -орбиталях, формирующих их. Эти коэффициенты являются суммой коэффициентов при трех составляющих атомных орбиталей. Однако такая связывающая молекулярная орбиталь образуется также с участием p_y -орбиталей sp^3 -гибридизованных атомов C, находящихся в плоскости пиридинового кольца и не способных к такому сопряжению (в том числе и атомов, не связанных с пиридиновым кольцом при $X = Et$). Следовательно, связывающие молекулярные орбитали в пиридине и его производных, сформированные за счет p_y -орбиталей атомов, находящихся в плоскости пиридинового кольца, не являются признаком (характеристикой) p,π -сопряжения между неподеленной парой электронов гетероатома X и π -электронной системой кольца.

В пиридине наибольший вклад в связывающую молекулярную орбиталь вносит p_y -орбиталь атома N, в 2-, 3- и 4-фторпиридинах – p_y -орбиталь атома F. Вклады атомов N и C в последних незначительные. Исключение составляют вклады атомов C, с которыми связан атом F. При переходе от $X = F$ к $X = Cl$ и Br вклад атома галогена уменьшается, а атома N возрастает. Это согласуется с уменьшением способности p_y -орбитали атома галогена участвовать во взаимодействии с π -электронной системой кольца при таком переходе вследствие увеличения объема этой орбитали, а также с большим вкладом атомов C метильной и этильной групп в связывающую молекулярную орбиталь, чем атомов Cl и Br. Результаты расчетов методами RHF и MP2 не различаются принципиально (табл. 5).

**Заселенности (N_p) валентных p -орбиталей атома X, а также p_y -орбиталей атомов C и N
в молекулах пиридина, его 2-, 3- и 4-замещенных ($\text{XC}_5\text{H}_4\text{N}$), рассчитанные методами RHF/6-311G(d) и MP2/6-311G(d)**

X	X			C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	N
	N_{p_x} , e	N_{p_y} , e	N_{p_z} , e	N_{p_y} , e	N_{p_y} , e	N_{p_y} , e	N_{p_y} , e	N_{p_y} , e	N_{p_y} , e
Метод RHF									
H	–	–	–	0.903	1.029	0.908	1.029	0.904	1.122
2-F	1.940	1.913	1.463	0.867	1.081	0.879	1.060	0.882	1.178
2-Cl	1.980	1.964	1.215	0.952	1.029	0.894	1.031	0.894	1.136
2-Br	2.008	1.988	1.138	0.949	1.023	0.897	1.026	0.897	1.132
2-Me	–	1.148	–	0.863	1.055	0.897	1.048	0.892	1.145
2-Et	–	1.140*	–	0.862	1.056	0.898	1.048	0.891	1.145
3-F	1.944	1.925	1.465	0.958	0.985	0.964	1.001	0.934	1.101
3-Cl	1.967	1.970	1.215	0.902	1.082	0.910	1.016	0.906	1.115
3-Br	2.001	1.995	1.132	0.896	1.079	0.904	1.019	0.902	1.118
3-Me	–	1.127	–	0.931	0.980	0.930	1.020	0.918	1.115
3-Et	–	1.118*	–	0.934	0.977	0.929	1.021	0.917	1.116
4-F	1.945	1.916	1.463	0.877	1.084	0.874	1.084	0.877	1.150
4-Cl	1.967	1.961	1.211	0.890	1.032	0.967	1.032	0.890	1.128
4-Br	2.001	1.987	1.128	0.893	1.026	0.963	1.026	0.893	1.123
4-Me	–	1.135	–	0.897	1.054	0.860	1.058	0.892	1.137
4-Et	–	1.127*	–	0.900	1.054	0.855	1.059	0.892	1.137
Метод MP2									
H	–	–	–	0.903	1.031	0.906	1.031	0.903	1.124
2-F	1.943	1.920	1.466	0.873	1.079	0.879	1.058	0.882	1.176
2-Cl	1.976	1.962	1.208	0.952	1.033	0.892	1.035	0.893	1.139
2-Br	2.008	1.988	1.131	0.949	1.026	0.895	1.030	0.896	1.134
2-Me	–	1.145	–	0.862	1.058	0.895	1.051	0.892	1.148
2-Et	–	1.138*	–	0.861	1.058	0.896	1.051	0.891	1.148
3-F	1.945	1.928	1.467	0.954	0.992	0.958	1.005	0.931	1.104
3-Cl	1.966	1.968	1.211	0.904	1.083	0.910	1.018	0.907	1.116
3-Br	2.001	1.994	1.129	0.897	1.080	0.903	1.021	0.902	1.119
3-Me	–	1.125	–	0.931	0.982	0.929	1.022	0.919	1.116
3-Et	–	1.115*	–	0.934	0.978	0.928	1.023	0.918	1.117
4-F	1.947	1.921	1.466	0.878	1.082	0.878	1.082	0.878	1.150
4-Cl	1.966	1.959	1.206	0.890	1.036	0.964	1.036	0.890	1.131
4-Br	2.002	1.985	1.122	0.892	1.030	0.960	1.030	0.892	1.126
4-Me	–	1.133	–	0.896	1.057	0.858	1.060	0.893	1.140
4-Et	–	1.126*	–	0.899	1.057	0.853	1.061	0.893	1.140

* Заселенности p_y -орбитали атома C метиленовой группы. Заселенности этой орбитали атома C метильной группы: 1.110, 1.118 и 1.117 e (RHF), 1.107, 1.114 и 1.113 e (MP2) в 2-, 3- и 4-этилзамещенных пиридина соответственно.

Т а б л и ц а 5

Энергии ($-E$) связывающих молекулярных орбиталей, сформированных атомными p_y -орбиталями, и коэффициенты (κ) при последних в молекулах пиридина, его 2-, 3- и 4-замещенных ($\text{XC}_5\text{H}_4\text{N}$), рассчитанные методами RHF/6-311G(d) и MP2/6-311G(d)

X	$-E$, эВ	κ						
		X	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	N
Метод RHF								
H	14.842	0.000	0.388	0.305	0.283	0.305	0.388	0.513
2-F	19.273	1.058	0.318	0.097	0.038	0.027	0.055	0.152
2-Cl	15.954	0.328	0.473	0.282	0.223	0.221	0.313	0.486
2-Br	15.756	0.200	0.457	0.295	0.242	0.249	0.341	0.511
2-Me	15.994	0.591	0.311	0.179	0.118	0.108	0.167	0.295
2-Et	16.929	0.521*	0.192	0.104	0.053	0.042	0.073	0.153
3-F	19.297	1.090	0.091	0.291	0.086	0.034	0.024	0.050
3-Cl	15.736	0.346	0.362	0.415	0.283	0.258	0.299	0.421
3-Br	15.556	0.195	0.383	0.384	0.292	0.280	0.383	0.462
3-Me	16.052	0.632	0.182	0.263	0.165	0.106	0.109	0.162
3-Et	17.070	0.533*	0.098	0.164	0.085	0.042	0.039	0.066
4-F	19.495	1.093	0.034	0.086	0.285	0.086	0.034	0.027
4-Cl	15.702	0.490	0.318	0.304	0.402	0.304	0.318	0.391
4-Br	15.515	0.201	0.353	0.315	0.366	0.315	0.353	0.448
4-Me	16.142	0.651	0.111	0.162	0.245	0.153	0.112	0.120
4-Et	17.177	0.540*	0.044	0.087	0.154	0.089	0.047	0.043
Метод MP2								
H	14.612	–	0.388	0.312	0.291	0.312	0.388	0.506
2-F	19.029	1.069	0.309	0.095	0.038	0.026	0.052	0.144
2-Cl	15.733	0.366	0.475	0.284	0.223	0.218	0.305	0.473
2-Br	15.505	0.218	0.459	0.300	0.248	0.252	0.339	0.503
2-Me	15.893	0.606	0.301	0.171	0.109	0.097	0.151	0.273
2-Et	16.876	0.522*	0.185	0.100	0.049	0.037	0.064	0.141
3-F	19.141	1.097	0.086	0.285	0.083	0.032	0.021	0.046
3-Cl	15.544	0.399	0.353	0.427	0.258	0.254	0.284	0.398
3-Br	15.324	0.219	0.380	0.395	0.298	0.283	0.332	0.452
3-Me	15.987	0.644	0.168	0.258	0.158	0.095	0.093	0.141
3-Et	17.027	0.532*	0.094	0.163	0.086	0.039	0.035	0.059
4-F	19.296	1.101	0.032	0.082	0.279	0.082	0.032	0.025
4-Cl	15.520	0.427	0.302	0.303	0.416	0.303	0.302	0.362
4-Br	15.284	0.227	0.348	0.321	0.379	0.321	0.348	0.434
4-Me	16.083	0.661	0.098	0.154	0.241	0.144	0.099	0.101
4-Et	17.136	0.539*	0.040	0.084	0.153	0.086	0.043	0.037

* Коэффициенты при p_y -орбитали атома C, связанного с пиридиновым кольцом. Эти величины для атома C метильной группы: 0.425, 0.429 и 0.430 (RHF), 0.431, 0.432 и 0.432 (MP2) в 2-, 3- и 4-EtPy соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы интеграционных проектов фундаментальных исследований, выполняемых в УрО РАН совместно с учеными СО и ДВО РАН в 2006–2007 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. П. Фешин, М. Ю. Коньшин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2641 (1996).
2. О. Я. Нейланд, *Органическая химия*, Высшая школа, Москва, 1970, 751 с.
3. M. J. S. Dewar, E. A. C. Lucken, *J. Chem. Soc.*, 2653 (1958).
4. J. B. Foresman, A. E. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd Ed., Gaussian, Inc., Pittsburgh, 1996, 302 p.
5. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, *GAUSSIAN 94, Revision E.3*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
6. Д. М. Смит, *Пиридины*, в кн. *Общая органическая химия*, под ред. И. К. Кочеткова, Химия, Москва, 1985, т. 8, с. 15.
7. В. П. Фешин, *Электронные эффекты в органических и элементоорганических молекулах*, УрО РАН, Екатеринбург, 1997, 377 с.
8. В. П. Фешин, *ЖОХ*, **74**, 1929 (2004).
9. В. П. Фешин, М. Г. Воронков, Л. С. Романенко, *ДАН*, **256**, 1431 (1981).
10. Л. Полинг, *Общая химия*, Мир, Москва, 1974, 864 с.

*Институт технической химии УрО РАН,
Пермь 614013
e-mail: cheminst@mpm.ru*

Поступило 29.05.2006