

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.5+661.717

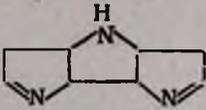
МО РАСЧЕТ НЕКОТОРЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ
 ПЯТИЧЛЕННЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

С. С. АБДУЛЛАЕВ, Д. А. БОЧВАР, Н. П. ГАМБАРЯН и Н. П. ЧУРКИНА

Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва

Поступило 15 IV 1977

Произведен расчет методом МОХ систем из трех конденсированных пятичленных азотсодержащих гетероциклов. Обнаружено качественное сходство схемы уровней этих систем со схемой уровней правильного одиннадцатичленного хюккелевского цикла. Поэтому замкнутой электронной оболочкой они обладают при наличии 14 π -электронов. Установлено, что дипирропиррол с 14 π -электронами должен обладать свойствами нор-

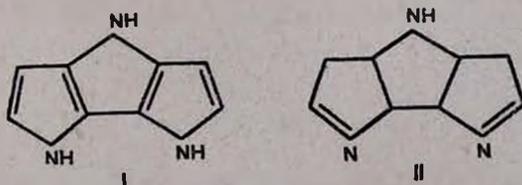
мальной гетероароматической системы, а молекула  с 12 π -элек-

тронами—незамкнутой в смысле Хюккеля электронной оболочкой и, следовательно, необычными физико-химическими свойствами.

Рис. 2, библиографические ссылки 6.

В поисках систем с необычными физико-химическими свойствами и, в частности с металлической проводимостью, в работах [1, 2] исследовались конденсированные циклопентадиенильные (ЦПД) системы *цис*- и *транс*-типа с четным числом ЦПД-колец. Было найдено, что *цис*-системы подчиняются $(4n + 2)$ —правилу Хюккеля, а в *транс*-системах правило не выполняется: эти системы имеют вакантные связывающие уровни.

В настоящей работе произведен расчет методом МО в π -электронном приближении Хюккеля (МОХ) простейших систем аналогичной топологии, но с нечетным числом циклов, а именно, молекул I и II, построенных из трех конденсированных пятичленных гетероциклов.



С целью проверки устойчивости результатов расчета к выбору параметров для входящих в молекулу I и II гетероатомов расчет был проведен в двух системах параметров: Стрейтвизера [3] и Пюльманов [4]. Полученные схемы уровней и молекулярные диаграммы приведены на рис. 1 и 2.

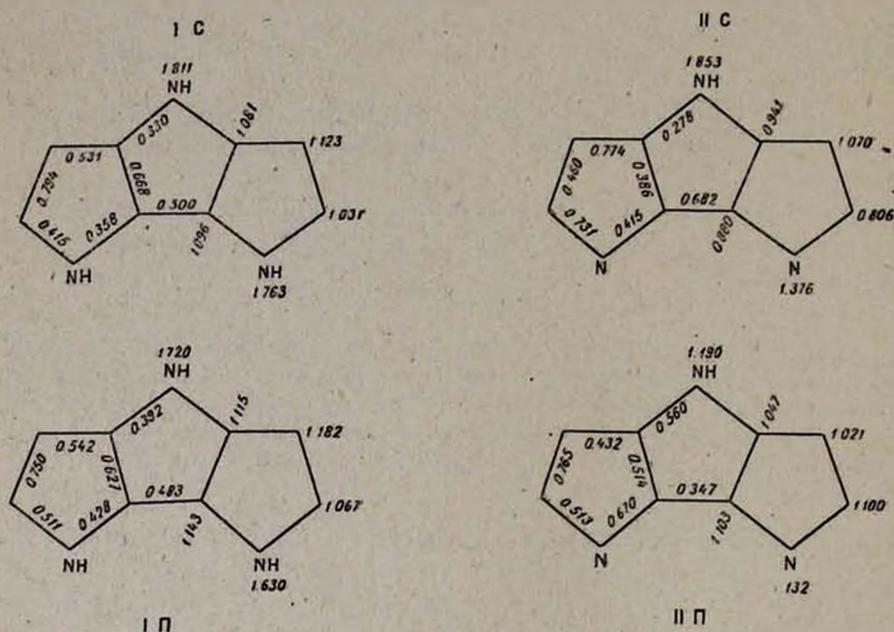


Рис. 1. Молекулярные диаграммы молекул I и II: С — параметры Стрейтвизера, П — параметры Пюльманов.

Несмотря на то, что обе молекулы непринужденно изображаются структурами типа кекулевских, расчет их привел к существенно различным результатам.

Молекула I обладает в обоих вариантах расчета качественно идентичными молекулярными диаграммами, соответствующими структуре с тремя конденсированными пиррольными кольцами (рис. 1). Эти молекулярные диаграммы согласуются с экспериментальными данными по реакционной способности обладающего аналогичной π -электронной системой дитиенотиофена [5].

Напротив, молекулярные диаграммы молекулы II в двух вариантах расчета различаются настолько резко, что предсказывают качественно различное электронное строение этой молекулы (рис. 1): в параметрах Стрейтвизера это слегка искаженная акцепторным действием пиридиновых атомов азота π -электронная система фульвалена. Спряжение неподеленной пары электронов пиррольного атома азота с этой системой невелико. Электронное строение этой молекулы в параметрах

рах Пюльманов ближе к электронному строению аниона 1,2-пентале-ноциклопентаденила [6], искаженному полярностью π -связей C-N.

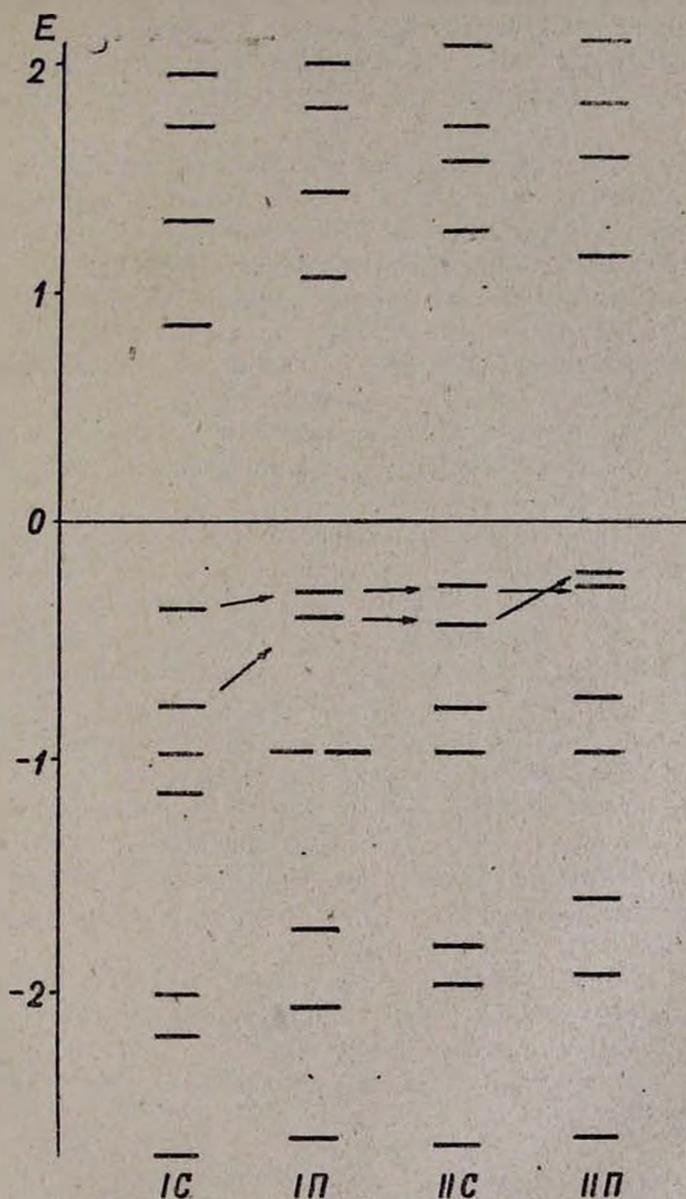


Рис. 2. Схемы уровней энергии (в единицах- β) молекул I и II: С — параметры Стрейтвизера, П — параметры Пюльманов. Стрелками обозначена корреляция верхних связывающих молекулярных орбиталей.

Известно, что качественные особенности электронного строения больших сопряженных систем успешно отражаются в методе Хюккеля,

а обе системы параметров [3] и [4] апробированы на очень широких наборах сопряженных молекул и обычно приводят к идентичным результатам. Поэтому несогласованность результатов расчета молекулы II в разных системах параметров следует рассматривать как указание на некоторую особенность в ее строении. Причина этой особенности проявляется при рассмотрении схем уровней и молекулярных орбиталей.

Характер схем уровней во всех четырех вариантах расчета (рис. 2) примерно одинаков: за основным уровнем следуют три пары связывающих уровней со сравнительно небольшой разностью энергий между уровнями, образующими пару, затем следуют две пары разрыхляющих уровней, отделенных от связывающих значительным энергетическим скачком. Отсюда следует, что несмотря на введение двух перемычек и трех гетероатомов системы I и II все еще «помнят» о своем родстве с правильным одиннадцатичленным хюккелевским циклом. Поэтому система I с 14 π -электронами обладает замкнутой электронной оболочкой, а электронная оболочка системы II, в которой только 12 π -электронов, не замкнута в смысле Хюккеля.

Изменение параметров может приводить к инверсии порядка молекулярных орбиталей внутри пары близких по энергии уровней. Если обе молекулярные орбитали пары заняты электронами полностью, то такая инверсия не сказывается на характере молекулярной диаграммы. Напротив, вызванная изменением параметров инверсия в порядке близких по энергии молекулярных орбиталей в случае, если заполнена только одна из них, сопровождается изменением в характере заполнения этих орбиталей, что в свою очередь приводит к коренному изменению молекулярной диаграммы. Именно это происходит при расчете молекулы II: изменение параметров существенно изменяет ее молекулярную диаграмму, потому что оно приводит к инверсии двух верхних связывающих уровней (рис. 2), один из которых в этой молекуле не заполнен.

Таким образом, установлено, что молекула I обладает замкнутой электронной оболочкой и всеми свойствами нормальной гетероароматической системы, а молекула II с незамкнутой в смысле Хюккеля электронной оболочкой должна обладать необычными физико-химическими свойствами.

ՈՐՈՇ ԱԶՈՏՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԿՈՆԴԵՆՍԱՑՎԱԾ ՀԻՆԳԱՆԴԱՄԱՆԻ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԵՐԻ ՄՕ ՀԱՇՎԱՐԿԸ

Ս. Ս. ԱՐԴՈՒԱԵՎ, Դ. Ա. ԲՈՉՎԱՐ, Ե. Պ. ՀԱՄԲԱՐՅԱՆ և Ե. Պ. ԶՈՒԿԻՆԱ

Հյուսիսկենտրոնի մեթոդով կատարված է ազոտպարունակող երեք կոնդենսված հինգանդամանի հետերոցիկլերից բաղկացած սիստեմների հաշվարկը: Ցույց է տրված, որ այս սիստեմների մակարդակների սխեման որակական նմանու-

