ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

XXXIV, № 12, 1981

УДК 541.227+547.772

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ ССП РАСЧЕТЫ МОНО- И ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗОЛОВ МЕТОДОМ CNDO/2

Н. Ш. МАИЛЯН, Г. А. ПАНОСЯН, Э. Г. ДАРБИНЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 VII 1981

Методом CNDO/2 рассчитаны моно- и дизамещенные пиразолы. Показано, что распределение электронной плотности среди атомов пиразольного кольца не меняется при введении как одного, так и двух заместителей. Для рассмотренных систем предсказан ряд реакционной способности атома углерода в четвертом положении в реакциях электрофильного замещения.

Табл. 3, библ. ссылок 6.

Пиразол и его производные являются перспективными лигандами и мономерами и находят применение в различных областях науки и техники. Вместе с тем пиразольная система представляет собой интерес для теоретических исследований.

В замещенных по атому азота пиразолах электрофильное замещение происходит в положении 4. Это объясняется тем, что атом углерода в этом положении обладает большей электронной плотностью, чем атомы в положениях 3 или 5, что подтверждается квантовохимическими расчетами пиразола [1—3], выполненными методом CNDO/2.

Настоящая работа посвящена изучению роли различных заместителей и их сочетаний в перераспределении электронной плотности и сравнительной реакционной способности различных положений в пиразольном кольце. Причем в качестве индексов реакционной способности рассматриваются заряды на атомах кольца. С этой целью нами были предприняты расчеты ряда моно- и дизамещенных пиразолов методом CNDO/2. Для расчета пиразола использовались геометрические параметры, полученные методом нейтронной дифракции [4]. Для замещенных молекул геометрические параметры кольца не менялись. Для метильного заместителя приняты следующие параметры:

$l_{CN} = 1{,}47$ Å, $l_{CC} = 1{,}52$ Å, $l_{CH} = 1{,}09$ Å, угол NCH и HCH $= 109{,}5°$;

для винильного заместителя

$l_{CN} = 1{,}40$ Å, $l_{CC} = 1{,}34$ Å, $l_{CH} = 1{,}08$ Å, угол NCH и CCH $= 117°$.

Результаты расчетов для монозамещенных пиразолов обобщены в табл. 1, в которой приведены заряды на атомах кольца, экспериментальные и расчетные дипольные моменты и полная энергия молекулы. Для сравнения даны результаты расчетов методом CNDO/2, выполненных другими авторами.

Таблица 1

Распределение заряда на атомах кольца, дипольный момент и полная энергия для монозамещенных пиразолов

Положение заместителя R	ρ, *e*					μ, *Д*		*E*, *а. е.*	Лит.
	1	2	3	4	5	эксп.	теор.		
1-H	5,006	5,151	3,926	4,081	3,929	2,21*	2,35	—47,623	
	5,040	5,145	3,945	4,072	3,937		2,52		[2]
	5,013	5,147	3,933	4,087	3,925		2,39		[3]
1-метил	4,968	5,161	3,928	4,081	3,940	2,30**	2,34	56,312	
	4,992	5,156	3,949	4,072	3,950		2,51		[2]
3-метил	5,009	5,171	3,888	4,097	3,924	1,44**	2,26	—56,324	
	5,044	5,039	3,899	4,090	3,931		2,47		[2]
4-метил	5,007	5,145	3,942	4,035	3,950		2,25	—56,321	
	5,040	5,140	3,760	4,091	3,931		2,42		[2]
5-метил	5,022	5,157	3,923	4,102	3,893		2,63	—56,323	
	5,056	5,155	3,941	4,093	3,893		2,81		[2]
1-винил	4,957	5,160	3,923	4,078	3,941		2,48	—63,278	
3-винил	4,999	5,162	3,895	4,098	3,924		2,58	—63,287	
4-винил	5,004	5,144	3,936	4,035	3,944		2,58	—63,286	
5-винил	5,014	5,153	3,932	4,097	3,888		2,38	—63,287	

* Значение взято из [5]. ** Значение взято из [6].

Как видно из приведенных данных, атом *N* (1) в пиразоле имеет небольшой отрицательный заряд, атом *N* (2)—максимальный отрицательный, атомы C (3) и C (5)—положительный, а атом C (4)—отрицательный заряды. Следовательно, по данным расчетов, последовательность реакционной способности для атомов C(3), C(4) и C(5) в реакциях электрофильного замещения должна быть: $C(4) \gg C(3) \sim C(5)$, что хорошо согласуется с экспериментом. Введение заместителей в кольцо не должно изменить эту последовательность, полученную для пиразола, поскольку введение заместителя в кольцо ощутимо сказывается на изменении заряда лишь на том атоме, к которому непосредственно присоединен заместитель (табл. 2). Эти изменения направлены в сторону уменьшения электронной плотности (независимо от характера заместителя) и составляют 0,03—0,05 *e* в случае метильного или винильного и 0,05—0,07 *e* в случае этинильного заместителей. На соседних с замещенным атомом положениях происходит увеличение электронной плотности на 0,01—0,02 *e*, тогда как на более удаленных атомах кольца изменение электронной плотности незначительно.

Таблица 2

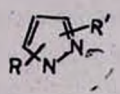
Изменение заряда на атомах кольца при переходе от пиразола к монозамещенным пиразолам

Положение заместителя R	Δρ, *e*					Литература
	1	2	3	4	5	
1-метил	−0,038*	0,010	0,002	0,000	0,011	
3-метил	0,003	0,020	−0,038	0,016	−0,005	
4-метил	0,001	−0,006	0,016	−0,046	0,021	
5-метил	0,016	0,006	−0,003	0,021	−0,036	
1-винил	−0,049	0,009	−0,003	−0,003	0,012	
3-винил	−0,006	0,009	−0,031	0,017	−0,005	
4-винил	−0,002	−0,007	0,010	−0,046	0,015	
5-винил	0,008	0,002	0,006	0,016	−0,041	
3-этинил	0,000	0,007	−0,049	0,008	−0,004	[3]
4-этинил	0,000	−0,004	0,007	−0,066	0,009	[3]
5-этинил	0,013	0,003	0,000	0,007	−0,057	[3]

* Знак минус соответствует уменьшению заряда по сравнению с пиразолом.

Таблица 3

Распределение заряда на атомах кольца, дипольный момент и полная энергия для дизамещенных пиразолов



Дизамещенные пиразолы	ρ, *e*					μ, *Д*	*E*, *а. е.*
	1	2	3	4	5		
1,3-диметил	4,971	5,182	3,891	4,096	3,935	2,25	−65,013
1,4-диметил	4,969	5,157	3,945	4,034	3,964	2,29	−65,003
1,5-диметил	4,983	5,169	3,926	4,100	3,903	2,60	−65,012
3,4-диметил	5,010	5,166	3,903	4,050	3,945	2,17	−65,022
3,5-диметил	5,025	5,177	3,886	4,117	3,889	2,57	−65,024
4,5-диметил	5,016	5,155	3,943	4,058	3,906	2,56	−65,021
1-винил, 3-метил	4,961	5,181	3,885	4,094	3,936	2,43	−71,979
1-винил, 4-метил	4,958	5,155	3,939	4,031	3,966	2,43	−71,969
1-винил, 5-метил	4,974	5,167	3,920	4,098	3,903	2,79	−71,977
3-винил, 1-метил	4,969	5,174	3,892	4,091	3,938	2,60	−71,976
3-винил, 4-метил	4,999	5,159	3,910	4,051	3,944	2,53	−71,986
3-винил, 5-метил	5,016	5,170	3,893	4,118	3,886	2,91	−71,987
4-винил, 1-метил	4,967	5,156	3,938	4,034	3,955	2,60	−71,975
4-винил, 3-метил	5,006	5,166	3,896	4,051	3,940	2,44	−72,980
4-винил, 5-метил	5,015	5,154	3,937	4,058	3,899	2,95	−71,987
5-винил, 1-метил	4,969	5,160	3,936	4,099	3,901	2,33	−71,977
5-винил, 3-метил	5,018	5,172	3,895	4,113	3,885	2,31	−71,988
5-винил, 4-метил	5,015	5,148	3,948	4,049	3,907	2,22	−71,978

Таким образом, расчеты показывают, что введение заместителя в кольцо в положении 3 или 5 приводит к увеличению электронной плотности на атоме C(4). Интересно было рассмотреть также влияние второго заместителя на распределение заряда в различных положениях кольца, и особенно в положении 4. С этой целью нами рассчитаны дизамещенные пиразолы с метильным- и винильным заместителями. Результаты расчетов обобщены в табл. 3, из которой видно, что введение второго заместителя в кольцо приводит к примерно таким же изменениям в распределении заряда на атомах кольца, что и при введении первого заместителя. Сопоставление данных табл. 1 и 3 для атома C(4) показывает, что электронная плотность увеличивается в ряду: 1-моно $<$ 1,3-ди $\lesssim$ 3- или 5- моно $\lesssim$ 1,5-ди $<$ 3,5-ди $\sim$ 1,3,5-тризамещенные пиразолы. Поэтому следует ожидать и увеличения реакционной способности изученных пиразолов в реакциях электрофильного замещения атома водорода в четвертом положении в том же ряду.

ՄՈՆՈ- ԵՎ ԵՐԿՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՊԻՐԱԶՈԼՆԵՐԻ ԿԻՍԱԷՄՊԻՐԻԿ ՀԱՇՎԱՐԿՆԵՐ CNDO/2 ՄԵԹՈԴՈՎ

Ն. Շ. ՄԱՅԻԼՅԱՆ, Հ. Ս. ՓԱՆՈՍՅԱՆ, Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

CNDO/ *մեթոդով հաշվարկված են մոնո- և երկտեղակալված պիրազոլներ։ Ցույց է տրված, որ պիրազոլային օղակի ատոմների միջև էլեկտրոնային խտության բաշխումը չի փոփոխվում ինչպես մեկ, այնպես էլ երկու տեղակալիչներ մտցնելուց։ Քննարկվող համակարգերում գտնված է ռեակցիոն ունակության շարք էլեկտրոֆիլ տեղակալման ռեակցիաների համար։*

STUDIES OF MONO- AND DISUBSTITUTED PYRASOLES BY THE METHOD OF CNDO/2

N. Sh. MAILIAN, G. A. PANOSSIAN, E. G. DARBINIAN and S. G. MATSOYAN

A number of mono and disubstituted pyrazoles have been investigated by the method of CNDO/2. It has been shown that the introduction of one or two substituents in the pyrazole ring does not affect the distribution of electron density among the atoms in the ring. A reaction capacity series for electrophilic substitution reactions in the system in question has been found.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. И. Иванский*, Химия гетероциклических соединений, Изд. «Высшая школа», М., 1978, стр. 165.
2. *R. E. Burton. J. L. Finar*, J. Chem. Soc., (B), 1970, 1692.
3. *П. В. Счастнев, М. С. Шварцберг, И. Я. Бернштейн*, ХГС, 1975, 821.
4. *I. Sotoffe, S. E. Rasmussen, F. K. Larsen, M. S. Lehmann*, Acta Chem. Scand., 24, 3248 (1970).
5. *W. H. Kirchoff*, J. Amer. Chem. Soc., 89, 1312 (1967).
6. *A. L. McClellan*, Tables of Experimental Dipol Moments, San-Francisco, 1963.