

Fourier. The crystal lattice has been found to be triclinic with a $P\bar{1}$ space group and two molecules in the unit cell. The structure has been varied by the least square method to an isotropic approximation up to $R = 0,15$. The nature of the pharmacological activity was explained, by comparing it with atropine and other cholinolytic compounds.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Д. Машковский, К. А. Зайцева, Фармакол. и токсикол., 30, 36 (1967).
2. H. R. Ing, In the Alkaloids, New York, Academic Press, 1955.
3. Б. Л. Тарнопольский, В. И. Андрианов, З. Ш. Сафина, «РЕНТГЕН-70», Автоматизированная система программ для рентгеноструктурного анализа, Черногловка, ИХФ АН СССР, 1972.
4. L. Pauling, Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, 3d. Edition, 1960.
5. A. Bondi, J. Phys. Chem., 68, 441 (1964).
6. J. Guy, T. A. Hamor, J. C. S. Perkin II, 1126 (1974).
7. A. Meyerhöffer, D. Carlström, Acta Cryst., B25, 1119 (1969).
8. A. Meyerhöffer, Acta Cryst., B26, 341 (1970).
9. P. J. Pauling, T. J. Pether, Nature, 228, 673 (1970).
10. P. J. Pauling, T. J. Pether, Chem. Commun., 1001 (1969).
11. Р. Л. Авоян, Э. Р. Аракелова, Биол. ж. Армении, 27, 19 (1974).
12. J. R. Herdktlotz, R. L. Sass, Biochem. Biophys. Res. Commun., 40, 585 (1970).
13. F. Jellinek, Acta Cryst., 10, 227 (1957).

Армянский химический журнал, т. 37, № 3, стр. 150—153 (1984 г)

УДК 541.57+547.772

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗОЛОВ

Н. Ш. МАИЛЯН, А. С. ЗЮБИН, К. В. БОЖЕНКО и Г. А. ПАНОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 VI 1982

Методом PRDDO в валентном приближении рассчитана электронная структура пирозола и его четырех метилзамещенных. Показано, что картина изменения электронной заселенности атомов углерода пирозольного кольца при введении метильного заместителя качественно совпадает с таковой, полученной на основе расчетов методом CNDO/2.

Табл. 2, библи. ссылок 6.

Важное прикладное значение пирозола и его замещенных обусловило большой интерес к теоретическим расчетам их электронной структуры. Ряд работ [1—3] выполнен, в частности, методом ППДП/2. Нам представлялось интересным выяснить, правомерны ли оценки сравнительной реакционной способности атомов углерода в различных положениях пирозольного кольца, сделанные на основе расчетов методом ППДП/2 в рамках метода ЧСДДП в валентном приближении.

С этой целью нами были предприняты расчеты электронной структуры пиразола и его метилпроизводных. Расчеты проводились в приближении ЧСДДП, которое, как показано в [4], с хорошей точностью воспроизводит результаты расчетов по методу Хартри-Фока-Рутана. С целью повышения экономичности расчетов использовалось валентное приближение в рамках схемы Хузина-Бонифациса [5], позволяющее с хорошей точностью воспроизводить результаты расчетов с учетом как валентных, так и оставшихся электронов.

В данной работе использовался базис Роса и Зигбана [6] в одноэкспонентной контракции. Контракция проводилась по *ab initio* расчетам в двухэкспонентном базисе простейших гидридов типа AX_K . Такой прием позволяет лучше передать изменения формы АО при образовании связей, чем использование базиса, сконтрактированного по расчетам свободных атомов.

Для построения базиса атомов С и N были выполнены *ab initio* расчеты молекул CH_4 и NH_3 в двухэкспонентном базисе Роса и Зигбана [6], а затем полученные таким образом наборы коэффициентов использовались для проведения контракции. Коэффициенты разложения вместе с экспонентами базисных элементарных АО приведены в табл. 1.

Таблица 1

Базис Роса—Зигбана в одноэкспонентной контракции и параметры псевдопотенциала для атомов Н, С и N

АО	Н		С		N	
	c	ξ	c	ξ	c	ξ
1s	0,10270	4,530	0,00481	1412,29	0,00448	2038,41
	0,55433	0,6812	0,03722	206,885	0,03457	301,689
	0,48404	0,1514	0,17222	45,8498	0,16420	66,4630
			0,45870	12,3887	0,45371	17,8081
			0,45570	3,72337	0,46837	5,30482
2s			0,0848	3,72337	0,11094	5,30482
			0,4781	0,524194	0,61870	0,764993
			0,1504	0,163484	0,6050	0,334424
2p			0,075980	4,18286	0,13022	5,95461
			0,315730	0,851563	0,51651	1,23292
			0,31390	0,199209	0,64080	0,286752
B			-11,97		-16,80	
A			0,300	0,050	0,240	0,040
α			21,0	3,0	31,0	3,8

Параметры псевдопотенциала A и α , слабо зависящие от базиса, были взяты из [5], а параметры B, более чувствительные к базису, были определены нами так, чтобы энергии атомных уровней, полученные в расчетах с псевдопотенциалом и явным учетом оставшихся электронов, совпадали. Параметры псевдопотенциала также приведены в табл. 1.

Геометрические параметры пиразола и его метилзамещенных брались такими, как в [3].

В табл. 2 приведены малликеновские заселенности атомов пиразола и его метилзамещенных, полученные методами ЧСДДП и ППДП/2. Как видно из приведенных данных, распределение электронной плотности по атомам углерода гетероцикла в обоих методах качественно совпадает, а по атомам азота обращается: в ЧСДДП расчете электронная плотность больше на пиррольном атоме, тогда как в ППДП/2 расчете — на пиридиновом атоме.

Таблица 2

Малликеновские заселенности атомов пиразольного кольца

Соединение	1	2	3	4	5
Пиразол	5,304	5,271	3,851	4,057	3,827
	5,006	5,151	3,925	4,081	3,929
1-Метил	5,286	5,278	3,852	4,056	3,824
	4,968	5,161	3,928	4,081	3,940
3-Метил	5,305	5,285	3,828	4,056	3,824
	5,009	5,171	3,888	4,097	3,924
4-Метил	5,301	5,270	3,851	4,003	3,826
	5,007	5,145	3,942	4,035	3,950
5-Метил	5,316	5,285	3,844	4,076	3,847
	5,022	5,157	3,923	4,102	3,893

Примечание: в первой строке приведены данные, полученные методом ЧСДДП, во второй — методом ППДП/2.

Введение метильного заместителя в различные положения пиразольного кольца в обоих методах расчета приводит лишь к незначительным изменениям в распределении электронной плотности по атомам кольца. В расчете методом ППДП/2 понижение электронной плотности на атомах кольца при метилзамещении согласуется с большей электроотрицательностью атома углерода по сравнению с таковой у атома водорода. В расчете же методом ЧСДДП у 5-метилпиразола электронная плотность на атоме С (5) не понижается, а повышается.

В расчете методом ППДП/2 в соседних с замещенным атомом положениях наблюдается повышение электронной плотности на 0,01—0,02 е, что согласуется с донорной гиперконъюгационной способностью метильных групп. Данные же, полученные методом ЧСДДП относительно изменений электронной плотности на соседних с замещенным атомах, неоднородны.

Таковы результаты сопоставления двух методов расчета электронной структуры метилзамещенных пиразолов. Исходя из этих данных мы считаем, что, несмотря на расхождение в деталях, картина распределения электронной плотности, полученная методом ЧСДДП, не противоречит нашим оценкам сравнительной реакционной способности атомов углерода в различных положениях пиразольного кольца, на основе данных расчета методом ППДП/2.

ՄԵԹԻԼ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՊԻՐԱԶՈԼՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ
ՏԵՍԱԿԱՆ ՀԱՇՎԱՐԿՆԵՐ

Ն. Շ. ՅԱՅԻՋԱՆ, Ա. Ս. ՉՅՈՒԲԻՆ, Կ. Վ. ԲՈԺԵՆԿՈ Լ. Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

PRDDO մեթոդով վալենտական մոտավորությամբ հաշվարկված է պիրազոլի և նրա չորս մեթիլ տեղակալվածների էլեկտրոնային կառուցվածքը: Ցույց է տրված, որ պիրազոլային օղակի ածխածնային ատոմների էլեկտրոնային խտության փոփոխության պատկերը որակապես համընկնումը CNDO/2 մեթոդով հաշվարկված արդյունքների հետ:

THEORETICAL COMPUTATIONS OF THE ELECTRONIC
STRUCTURE OF METHYL SUBSTITUTED PYRAZOLES

N. Sh. MAILIAN, A. S. ZYUBIN, K. V. BOZHENKO and G. A. PANOSSIAN

The electronic structure of pyrazole and four methylsubstituted pyrazoles has been computed by the method of PRDDO to a valence approximation. It has been shown that the picture of the change in the electron density at the carbon atoms of the pyrazole ring on introducing methylsubstituents is in a qualitative agreement with that obtained on the bases of computations by the CNDO/2 method.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. E. Burton, I. L. Finar, J. Chem. Soc. „B“, 1692 (1970).
2. П. В. Счастлив, М. С. Шварцберг, И. Я. Бернштейн, ХГС, 6, 821 (1975).
3. Н. Ш. Маилян, Г. А. Паносян, Э. Г. Дарбинян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 34, 991 (1981).
4. А. С. Зюбин, О. П. Чаркин, ЖСХ, 21, № 3, 3 (1980), 21, № 4, 3 (1980).
5. V. Bonifacic, S. Huzinaga, J. Chem. Phys., 60, 2779 (1974).
6. B. Roos. P. Siegbahn, Teor. Chim. Acta, 17, 209 (1970).

Армянский химический журнал, т. 37, № 3, стр. 153—175 (1984 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.772

3 (5)-МЕТИЛПИРАЗОЛ

Э. Г. ДАРБИНЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 XI 1983

Повышенный интерес к пиразолам вызван все увеличивающимся применением их производных в медицине и технике. Особенно интенсивно развивается химия простейшего—3(5)-метилпиразола, что обусловлено недавно найденным доступным и экономически целесообразным методом его получения, основанным на реакции отхода производства—диацетилен с гидразином [1].