

В. Н. ШВАРЦ

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛ ЦИАНБЕНЗОЛОВ МЕТОДОМ  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

В предыдущей работе [1] с помощью метода молекулярных орбиталей в приближении Хюккеля [2] нами были исследованы тетрацианэтилен и все другие цианзамещенные производные этилена. Представляет интерес подобное исследование и цианзамещенных производных бензола.

В настоящей работе мы рассчитали с помощью того же метода энергии молекулярных орбиталей индексы реакционной способности бензонитрила (I), о-дицианбензола (II), м-дицианбензола (III), *p*-дицианбензола (IV), 1, 2, 3-трицианбензола (V), 1, 2, 4-трицианбензола (VI), 1, 3, 5-трицианбензола (IX), 1, 2, 4, 5-тетрацианбензола (X), пентацианбензола (XI) и гексацианбензола (XXII). В отличие от работы [1] при проведении настоящего расчета был использован лишь один вариант параметров, предложенный Б. и А. Пюльман [3]\*.

$$\alpha_N = \alpha + 0,4\beta; \beta_{CN} = \beta.$$

Результаты расчета представлены в табл. 1 и 2. В табл. 1 приведены значения  $(\alpha - \epsilon)/\beta$  для занятых и низших вакантных уровней, энергии сопряжения и энергии возбуждения. Энергия сопряжения рассчитывалась, как разность полной энергии  $\pi$ -электронов и суммы энергий изолированных  $\pi$ -связей. При этом энергия одной изолированной  $\pi$ -связи C=N равна  $2(\alpha + 1,220\beta)$ . В табл. 2 заряды атомов циангруппы и порядок связи C≡N рассчитаны с учетом второй  $\pi$ -связи, не участвующей в сопряжении.

Из табл. 1 видно, что в отличие от цианэтиленов накопление нитрильных групп в молекулах ведет к уменьшению энергии сопряжения, приходящейся на один  $\pi$ -электрон системы. Можно предположить поэтому, что полицианбензолы будут менее стабильными, чем моно- и дицианбензолы. У молекул цианбензолов, так же как и у цианэтиленов, с увеличением числа циангрупп снижается энергия низшего вакантного уровня, что должно вести к усилению электроноакцепторных свойств. Однако сопоставление показывает, что гексацианбензол как  $\pi$ -кислота должен значительно уступать по силе тетрацианэтилену. Из табл. 1 следует также, что с накоплением нитрильных групп в молекуле поглощение света смещается в сторону более длинных волн.

Уменьшение сопряжения в молекулах цианбензолов в связи с накоплением циангрупп проявляется и в уменьшении среднего порядка связи в бензольном кольце. В табл. 3 приведены средние порядки связей бензольного кольца и суммарные заряды всех атомов бензольного кольца. Видно, что при переходе от бензола к гексацианбензолу средний порядок связи C—C в цикле снижается от 1,667 до 1,558. Рис. 1

\* В литературе имеется расчет молекул I, II, III и IV, произведенный Полянским и Грассбергером [4] с использованием ионной системы параметров.

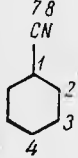
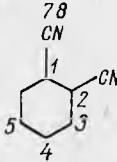
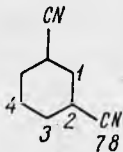
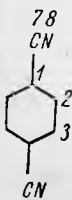
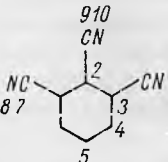
Таблица 1

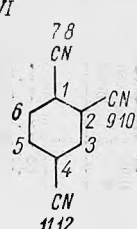
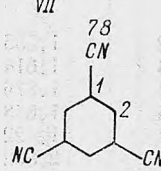
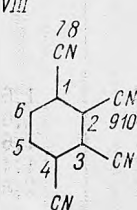
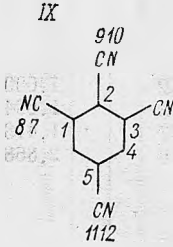
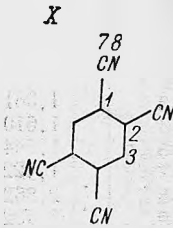
## Уровни энергии и энергии сопряжения и возбуждения молекул I—XII

Молекула	Число CN-групп в молекуле	$\frac{\alpha-\varepsilon}{\beta}$		Энергия сопряжения*	Энергия сопряжения на электрон*	Энергия возбуждения*
		низший вакантный уровень	занятые уровни			
I	1	0,532	-0,809, -1,000, -1,480, -2,147	2,432	0,304	1,341
II		0,382	-0,746, -0,891, -1,464, -1,515, -2,261	2,874		1,128
III	2	0,487	-0,772, -0,862, -1,313, -1,688, -2,234	2,858	0,287	1,259
IV		0,373	-0,728, -1,000, -1,180, -1,739, -2,226	2,866		1,101
V		0,340	-0,733, -0,772, -1,294, -1,487, -1,668, -2,339	3,266		1,073
VI		0,313	-0,702, -0,854, -1,156, -1,513, -1,773, -2,315	3,306		1,015
VII	3	0,487 0,487	-0,722 -0,772, -1,083, -1,688, -1,688, -2,301	3,288	0,274	1,259
VIII		0,309	-0,697, -0,741, -1,152, -1,373, -1,597, -1,803, -2,396	3,758		1,006
IX	4	0,280	-0,692, -0,772, -1,051, -1,389, -1,688, -1,779, -2,382	3,746	0,268	0,972
X		0,241	-0,670, -0,817, -1,038, -1,408, -1,590, -1,856, -2,376	3,750		0,911
XI	5	0,241	-0,670, -0,722, -1,006, -1,370, -1,408, -1,726, -1,856, -2,444	4,204	0,263	0,911
XII	6	0,241 0,241	-0,670 -0,670, -0,350, -1,408 -0,934 -1,408 -1,856	4,654	0,259	0,911

\* В единицах

## Индексы реакционной способности цианбензолов

Молекула	Атом	Заряд	Индекс свободной валентности	Связь	Порядок связи	
I 	1	-0,010	0,106	1-2	1,606	
	2	+0,030	0,450	2-3	1,676	
	3	0,000	0,398	3-4	1,658	
	4	+0,026	0,416	1-7	1,414	
	7	+0,358		7-8	2,868	
	8	-0,430				
II 	1	+0,008	0,140	1-2	1,556	
	3	+0,030	0,442	2-3	1,614	
	4	+0,020	0,408	3-4	1,676	
	7	+0,352		4-5	1,648	
	8	-0,414		1-7	1,422	
				7-8	2,862	
III 	1	+0,058	0,492	1-2	1,620	
	2	-0,014	0,098	2-3	1,602	
	3	+0,052	0,460	3-4	1,670	
	4	0,000	0,392	2-7	1,412	
	7	+0,356		7-8	2,866	
	8	-0,430				
IV 	1	+0,006	0,114	1-2	1,600	
	2	+0,026	0,438	2-3	1,694	
	7	+0,352		1-7	1,418	
	8	-0,416		7-8	2,868	
V 	1	+0,011	0,139	2-3	1,561	
	2	+0,032	0,178	3-4	1,610	
	4	+0,052	0,458	4-5	1,664	
	5	+0,019	0,404	1-7	1,422	
	7	+0,354		7-8	2,862	
	8	-0,415		2-9	1,432	
	9	+0,349		9-10	2,857	
	10	-0,403				

Молекула	Атом	Заряд	Индекс свободной валентности	Связь	Порядок связи
VI 	1	+0,028	0,152	1-2	1,547
	2	+0,009	0,135	2-3	1,629
	3	+0,060	0,491	3-4	1,612
	4	+0,006	0,113	4-5	1,592
	5	+0,046	0,454	5-6	1,686
	6	+0,026	0,438	1-6	1,908
	7	+0,352		1-7	1,425
	8	-0,404		7-8	2,860
	9	+0,355		2-9	1,421
	10	-0,417		9-10	2,862
	11	+0,356		4-11	1,415
	12	-0,417		11-12	2,865
VII 	1	-0,013	0,092	1-2	1,614
	2	+0,081	0,504	1-7	1,412
	7	+0,356		7-8	2,868
	8	-0,429			
VIII 	1	+0,028	0,150	1-2	1,556
	2	+0,032	0,175	2-3	1,570
	5	+0,046	0,451	4-5	1,602
	7	+0,351		5-6	1,679
	8	-0,404		1-7	1,424
	9	+0,349		7-8	2,861
	10	-0,403		2-9	1,431
				9-10	2,858
IX 	1	+0,009	0,133	1-2	1,555
	2	+0,048	0,187	3-4	1,623
	4	+0,080	0,504	4-5	1,605
	5	+0,004	0,109	1-7	1,421
	7	+0,355		7-8	2,863
	8	-0,416		2-9	1,435
	9	+0,347		9-10	2,856
	10	-0,392		5-11	1,413
	11	+0,357		11-12	2,866
	12	-0,417			
	X 	1	+0,024	0,146	1-2
3		+0,058	0,488	2-3	1,622
7		+0,352		1-7	1,424
8		-0,408		7-8	2,862

Продолжение

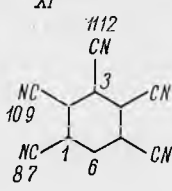
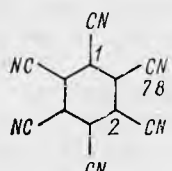
Молекула	Атом	Заряд	Индекс свободной валентности	Связь	Порядок связи	
XI 	1	+0,024	0,144	1—6	1,616	
	2	+0,047	0,185	1—2	1,549	
	3	+0,032	0,173	2—3	1,564	
	6	+0,077	0,500	1—7	1,423	
	7	+0,352		7—8	2,862	
	8	-0,406		2—9	1,434	
	9	+0,347		9—10	2,856	
	10	-0,392		3—11	1,431	
	11	+0,349		11—12	2,858	
	12	-0,403				
	XII 	1	+0,046	0,182	1—2	1,558
		7	+0,348		1—7	1,434
8		-0,396		7—8	2,858	

Таблица 3

Средние порядки связей и суммарные заряды атомов бензольного кольца

Молекула	Число CN-групп в молекуле	Средний порядок связи С—С в бензольном кольце	Суммарный заряд атомов бензольного кольца
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0	1,667	0
I	1	1,647	+0,076
II		1,630	+0,116
III	2	1,630	+0,134
IV		1,631	+0,116
V		1,612	+0,177
VI	3	1,612	+0,176
VII		1,614	+0,204
VIII		1,594	+0,212
IX	4	1,594	+0,230
X		1,595	+0,212
XI	5	1,576	+0,251
XII	6	1,558	+0,276

показывает, что средний порядок связи С—С в цикле находится в строго линейной зависимости от числа нитрильных групп:

$$P_{\text{ср}} = 1,667 - 0,0181 n,$$

где  $n$  — число нитрильных групп в молекуле. Необходимо отметить, что для изомеров величина среднего порядка связи С—С в цикле практически сохраняет постоянное значение. Указанные закономерности, очевидно, должны выполняться и для длин связей в бензольном кольце молекул цианбензолов.

Из табл. 3 также следует, что увеличение числа нитрильных групп в молекуле ведет к росту суммарного положительного заряда атомов,

образующих бензольное кольцо. В связи с этим можно ожидать, что цианбензолы не должны вступать в реакции электрофильного замещения атомов водорода. Исключением, как это видно из молекулярных диаграмм, являются бензонитрил и м-дцианбензол.

Сопоставление результатов расчетов полицианэтиленов с результатами расчетов полицианбензолов позволяет предположить, что в мо-

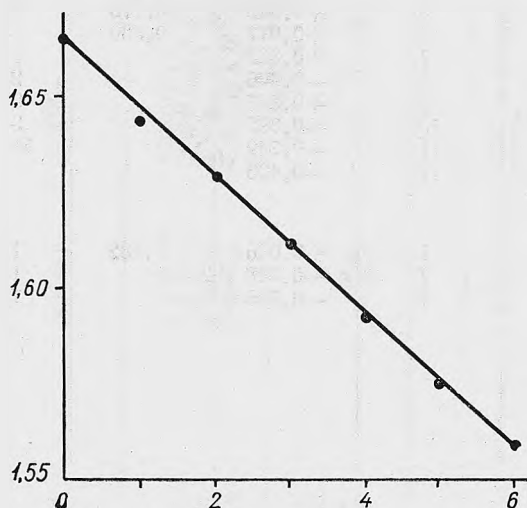


Рис. 1. Зависимость среднего порядка связи в бензольном кольце от числа CN-групп в молекуле цианбензола

лекулах последних также возможно замещение нитрильных групп такими нуклеофильными частицами, как  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{NHR}$  и т. д. Поскольку энергия сопряжения фенола и анилина превышает энергию сопряжения бензонитрила [5], то замена нитрильной группы окси- и аминогруппой должна быть термодинамически выгодной. Однако в случае таких молекул, как I, III, VII, у которых циангруппы находятся у атомов углерода с повышенной электронной плотностью, указанное выше замещение циангрупп будет затруднено.

Рассматривая в молекулярных диаграммах циклические атомы углерода, связанные с циангруппами, можно заметить, что более низкой электронной плотности соответствует и более высокое значение индекса свободной валентности. Иначе говоря, индекс свободной валентности также указывает на способность таких молекул, как V, VIII, IX, XI и XII замещать циангруппы на электронодонорные группы.

Автор выражает благодарность сотрудникам ИнЭОС АН СССР Н. П. Гамбарян и А. В. Туткевичу за помощь при проведении расчета ряда молекул и за обсуждение результатов расчета.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Б. Н. Шварц. Вестн АН БССР, сер. физ.-техн., 3, 86 (1964). [2] А. Стрейтвизер. Теории молекулярных орбит для химиков-органиков. М., 1965, 42. [3] В. Pullman. A. Pullman. Rev. Mod., Phys. 32, 428 (1960). [4] О. Е. Potansky, М. А. Grassberger. Monatsh. Chem. 94, 647 (1963). [5] Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина. Химическая связь и строение молекул. М., 1946, 297.