

*Посвящается замечательному химику-гетероциклисту
Александру Федоровичу Пожарскому в связи с его 70-летием*

Л. И. Беленький, И. Д. Нестеров, Н. Д. Чувылкин

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СРОДСТВА К ЭЛЕКТРОФИЛАМ МОЛЕКУЛ ПЯТИЧЛЕННЫХ
ГЕТЕРОЦИКЛОВ С ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ И НЕКОТОРЫХ
МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ**

Методами HF, B3LYP и MP2 в базисе 6-31+G(d) с учетом поправок на энергии нулевых колебаний проведены квантово-химические расчеты энергетических характеристик молекул пиррола, фурана, тиофена и селенофена, простейших производных N, O, S и Se с sp^3 - и sp^2 -гибридизованными атомами C и гетероатомами, а также продуктов присоединения к указанным молекулам протона и некоторых других электрофилов. Показано, что величины сродства к электрофилам азотсодержащих систем существенно выше, чем для их аналогов – производных халькогенов, причем относительная стабильность ониевых состояний последних зависит как от гибридизации гетероатомов, так и от природы электрофилов. Анализ полученных результатов позволил построить ряды стабильности ониевых соединений и интерпретировать особенности позиционной селективности в реакциях электрофильного замещения пятичленных гетероароматических соединений с одним гетероатомом.

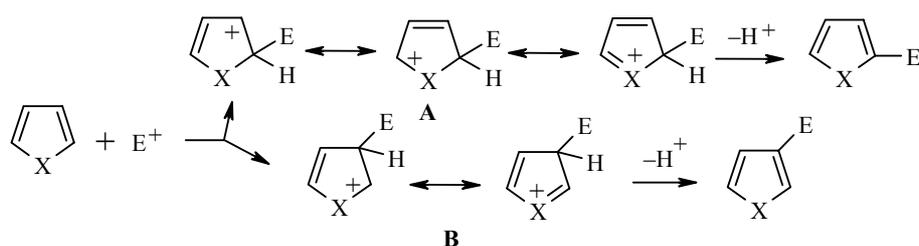
Ключевые слова: простые производные N, O, S и Se, пятичленные гетероароматические соединения с одним гетероатомом, квантово-химические расчеты, методы HF, B3LYP и MP2, моделирование реакций электрофильного ароматического замещения, относительная стабильность ониевых состояний, сродство к протону и другим электрофилам.

Известно, что реакционная способность (субстратная селективность) пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом в реакциях электрофильного замещения определяется атакой электрофила по более активному α -положению и падает в ряду пиррол \gg фуран $>$ селенофен $>$ тиофен [1]. Казалось бы, в той же последовательности должна увеличиваться позиционная селективность (соотношение $\alpha:\beta$). Однако наблюдаемые изменения позиционной селективности в ряду фуран $>$ селенофен $>$ тиофен $>$ пиррол [1, 2] не коррелируют с приведенными выше данными о субстратной селективности.

Для объяснения причин несоответствия указанных рядов субстратной и позиционной селективности ранее одним из нас была выдвинута гипотеза [3, 4], основанная на анализе особенностей строения катионных σ -комплексов – интермедиатов электрофильного замещения пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом (схема 1). Согласно

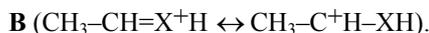
упомянутой гипотезе, образование β -замещенных соединений, протекающее через σ -комплексы типа **B**, в которых в делокализации заряда участвуют только гетероатом X и один из α -атомов углерода, должно больше зависеть от способности гетероатома X к существованию в ониевом состоянии, чем образование α -замещенных, поскольку в последнем случае делокализация заряда в катионе типа **A** осуществляется с участием всех атомов цикла кроме геминального атома C. Иными словами, приведенная выше последовательность падения позиционной селективности может быть обусловлена ростом стабильности ониевых состояний в ряду $O^+ < Se^+ < S^+ < N^+$.

Схема 1



Такой подход, дополненный результатами специально выполненных квантово-химических расчетов [5, 6], позволил качественно интерпретировать имеющиеся экспериментальные данные о соотношениях α : β как для пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом, так и для соответствующих бензаннелированных систем. Вместе с тем в ряде случаев задача построения достоверных последовательностей гетероатомов в указанных рядах затруднена из-за ограниченности и неоднозначности информации об относительной стабильности ониевых состояний атомов различных элементов, прежде всего селена (из числа рассматриваемых нами).

В настоящей работе анализируются вычисленные нами значения сродства к протону и другим электрофилам простых гидридов NH_3 , H_2O , H_2S и H_2Se , их алкил-замещенных, пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом, а также ряда молекул с sp^2 -гибридизованными атомами углерода и гетероатомами, продукты протонирования которых можно рассматривать как модели σ -комплексов типов:



Квантово-химические расчеты энергетических характеристик подобранных структур проведены при полной оптимизации их геометрических параметров методами HF, B3LYP и MP2 в базисе 6-31+G(d) с учетом поправок на энергии нулевых колебаний при помощи пакета программ Gaussian 98 [7].

В табл. 1–6 представлены значения сродства к протону PA и другим электрофилам EA для ряда молекул, содержащих атомы азота и халькогенов. Энергии протонирования, взятые с обратным знаком (сродство

Т а б л и ц а 1

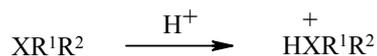
Значения сродства к протону PA(X) (ккал/моль) для молекул с sp^3 -гибридизованными гетероатомами X, рассчитанные в базисе 6-31+G(d) с учетом поправок на энергии нулевых колебаний и установленные экспериментально [12]

Молекула	Метод	R ¹ = H, R ² = H	R ¹ = Me, R ² = H	R ¹ = Et, R ² = H	R ¹ = <i>n</i> -Pr, R ² = H	R ¹ = Me, R ² = Me
NHR ¹ R ²	HF	204.1	215.5	218.7	220.0	222.6
	B3LYP	202.0	212.7	216.1	217.4	219.1
	MP2	202.3	212.6	215.3	216.4	219.1
	Эксп.	204.0	214.9	218.0	219.4	222.2
SeR ¹ R ²	HF	168.5	184.4	187.7	188.9	197.3
	B3LYP	171.0	185.9	189.4	190.8	198.0
	MP2	167.3	181.6	184.4	185.4	193.1
	Эксп.	–	–	–	–	–
SR ¹ R ²	HF	164.4	181.1	185.1	186.6	194.2
	B3LYP	165.2	181.1	185.5	187.1	193.6
	MP2	164.7	179.2	182.6	183.9	190.5
	Эксп.	168.5	184.8	188.7	190.0	198.6
OR ¹ R ²	HF	161.9	179.5	184.7	186.2	188.7
	B3LYP	160.4	175.9	182.1	183.6	184.4
	MP2	159.7	175.1	180.0	181.4	183.4
	Эксп.	165.2	180.3	185.6	188.0	189.3

к протону), и подобные значения для других электрофилов представляют собой разности суммарных энергий исходных молекул и электрофилов и энергий продуктов присоединения. Отметим, что некоторые из рассчитанных нами и приводимых далее энергетических характеристик, конечно же, вычислялись ранее разными авторами с использованием разнообразных квантово-химических методов или определялись экспериментально (см., например, подборку значений основности и сродства к протону в газовой фазе, определенных для ~1700 молекул, радикалов и атомов [8]). Однако неполнота и неоднозначность необходимой для обсуждения совокупности таких характеристик вынудили нас в целях единообразия выполнить соответствующие квантово-химические расчеты указанными выше методами. Очевидно также, что ниже по существу рассматриваются различия в основности молекул с разными гетероатомами.

Приведенные в табл. 1 значения сродства к протону PA(X) для молекул с sp^3 -гибридизованными гетероатомами X, связанными с атомами водорода и простыми алкильными заместителями, когда протонируются гетероатомы (схема 2), соответствуют качественному ряду относительной стабильности $N^+ > Se^+ \geq S^+ > O^+$.

Схема 2



X = NH, O, S, Se; R¹ = H, Me, Et, *n*-Pr; R² = H, Me

Более высокие значения PA(N) для молекул, содержащих атом азота, свидетельствуют о значительной энергетической предпочтительности

присоединения протона к этому атому по сравнению с атомами кислорода, серы и селена в соединениях представленного в табл. 1 типа. Для халькогенов уменьшающиеся значения $PA(X)$ в ряду $Se > S > O$ отражают падение энергетического преимущества их протонирования в указанной последовательности, причем в общем $PA(Se)$, $PA(S)$ и $PA(O)$ гораздо меньше отличаются друг от друга, чем от $PA(N)$.

Согласно табл. 1, значения $PA(X)$ различаются для молекул с одним и тем же гетероатомом X , но с разными алкильными заместителями и убывают с уменьшением их электронодонорной способности. Обращает на себя внимание сглаживание различий в относительной стабильности ониевого состояния гетероатомов по мере расширения возможностей делокализации заряда в катионах (в данном случае за счет индуктивного эффекта заместителей) и сопутствующего повышения устойчивости протонных комплексов. Исключение составляет заметное возрастание энергетического преимущества протонирования диметилсульфида и диметилселенида над диметилэфиром по сравнению с наблюдаемым в ряду монометильных производных, что, по-видимому, связано с повышенной электроотрицательностью атома кислорода.

Аналогичные результаты получены при сравнении значений сродства к метил-катиону $MeA(X)$, представленных в табл. 2 для аналогичных простых молекул с sp^3 -гибридизованными гетероатомами. Как и при протонировании, во всех случаях соблюдается ряд $N^+ > Se^+ > S^+ > O^+$, причем энергетическое преимущество N над Se гораздо меньше (в зависимости от метода разность значений сродства к метил-катиону азотсодержащих и селенсодержащих молекул $\Delta MeA(N-Se)$ находится

Т а б л и ц а 2

Значения сродства к метил-катиону $MeA(X)$ (ккал/моль) для молекул с sp^3 -гибридизованными гетероатомами X , рассчитанные в базисе 6-31+G(d) с учетом поправок на энергии нулевых колебаний

Молекула	Метод	$R^1 = H,$ $R^2 = H$	$R^1 = Me,$ $R^2 = H$	$R^1 = Me,$ $R^2 = Me$
NHR^1R^2	HF	87.4	97.8	103.6
	B3LYP	103.4	113.6	119.1
	MP2	105.1	116.7	124.1
SeR^1R^2	HF	65.3	78.2	89.6
	B3LYP	86.5	98.8	109.6
	MP2	85.3	98.4	110.0
SR^1R^2	HF	57.5	72.8	85.1
	B3LYP	77.0	92.0	103.9
	MP2	79.2	94.2	106.4
OR^1R^2	HF	50.2	63.7	70.2
	B3LYP	65.3	78.4	84.9
	MP2	64.6	79.4	87.9

в пределах от 9.5 до 22.1 ккал/моль), Se над S несколько больше ($\Delta MeA(Se-S) = 3.6 \div 9.5$ ккал/моль) и S над O гораздо больше ($\Delta MeA(S-O) =$

= 7.3 ÷ 19.0 ккал/моль) при метилировании, чем при протонировании тех же молекул ($\Delta PA(N-Se) = 21.1 \div 35.6$, $\Delta PA(Se-S) = 1.8 \div 5.8$, $\Delta PA(S-O) = 0.4 \div 9.2$ ккал/моль; табл. 1 и 2). С увеличением числа электронодонорных метильных заместителей различия между $MeA(S)$ и $MeA(Se)$ сглаживаются и их значения в ряду $N^+ > Se^+ > S^+ > O^+$ становятся ближе к $MeA(N)$ и дальше от $MeA(O)$. Тем самым подтверждается напрашивающееся предположение о важной роли стерических взаимодействий при метилировании: "плотное" расположение максимально возможного числа метильных групп вокруг атомов азота и кислорода сопровождается более низкими энергетическими выгодами от образования катионов при присоединении Me^+ к этим атомам по сравнению с атомами серы и селена.

В случае молекул с sp^2 -гибридизованными гетероатомами по данным для протонирования, приведенным в табл. 3, также соблюдается ряд относительной стабильности $N^+ > Se^+ > S^+ > O^+$. Табл. 3 показывает, что значения $PA(X)$ для молекул с одним и тем же гетероатомом X заметно зависят от характера удаленного от катионного центра заместителя и, как и ранее (см. табл. 1), убывают с уменьшением электронодонорной способности заместителя. Особенностью в этом случае является значительное увеличение энергетического преимущества протонирования молекул,

Т а б л и ц а 3

Значения сродства к протону $PA(X)$ (ккал/моль)
для молекул с sp^2 -гибридизованными гетероатомами X ,
рассчитанные в базисе 6-31+G(d) с учетом поправок на энергии нулевых колебаний
и установленные экспериментально [8]

Молекула	Метод	R = H	R = Me	R = Et	R = CH ₂ =CH-
RCH=NH	HF	210.6	220.8	222.8	224.7
	B3LYP	204.7	215.9	218.1	220.0
	MP2	203.1	212.5	214.2	215.2
	Эксп.	203.8	211.5	–	218.0
RCH=Se	HF	183.4	193.2	195.0	199.5
	B3LYP	183.0	193.6	195.3	198.5
	MP2	176.2	185.0	186.2	189.0
	Эксп.	182.6	–	–	–
RCH=S	HF	180.9	191.2	193.6	198.3
	B3LYP	178.8	190.2	192.9	196.2
	MP2	175.0	184.2	186.4	188.8
	Эксп.	181.6	–	–	–
RCH=O	HF	170.5	183.0	185.9	191.4
	B3LYP	164.0	179.1	182.4	187.2
	MP2	160.9	173.8	176.7	180.6
	Эксп.	170.4	183.7	187.9	190.5

содержащих атомы серы и селена, над кислородсодержащими соединениями (в зависимости от метода для этила $\Delta PA(S-O) = 7.7 \div 10.5$, $\Delta PA(Se-O) = 9.1 \div 12.9$ ккал/моль, для винила $\Delta PA(S-O) = 6.9 \div 9.0$,

$\Delta PA(\text{Se-O}) = 8.1 \div 11.3$ ккал/моль) по сравнению с тем, которое проявилось при протонировании молекул с sp^3 -гибридизованными гетероатомами и тем же числом атомов углерода (для этила $\Delta PA(\text{S-O}) = 0.4 \div 3.4$, $\Delta PA(\text{Se-O}) = 3.0 \div 7.3$ ккал/моль).

В связи с этим интересно рассмотреть на примере простейших молекул с sp^2 -гибридизованными гетероатомами возможную зависимость расположения атомов азота и халькогенов в ряду относительной стабильности их ониевого состояния от природы электрофилов, в результате присоединения которых образуются катионные центры. В табл. 4 представлены значения сродства к протону, метил-катиону, силил-катиону и борану. При переходе от протонирования к метилированию, как и для молекул с sp^3 -гибридизованными гетероатомами (табл. 1 и 2), энергетическое преимущество N над Se сильно уменьшается, а Se над S и S над O возрастает (ср. $\Delta MeA(\text{N-Se}) = 13.4 \div 19.3$, $\Delta MeA(\text{Se-S}) = 2.5 \div 5.7$, $\Delta MeA(\text{S-O}) = 14.3 \div 21.8$ ккал/моль и $\Delta PA(\text{N-Se}) = 21.7 \div 27.2$, $\Delta PA(\text{Se-S}) = 1.2 \div 4.2$, $\Delta PA(\text{S-O}) = 10.4 \div 14.8$ ккал/моль; табл. 4). Подобные изменения происходят и при переходе от протонирования к силилированию, за исключением того, что разность значений сродства S и O к SiH_3^+ не повышается, а наоборот сильно снижается и даже, по данным метода HF (табл. 4), становится отрицательной (-4.0 ккал/моль), т. е. S и O меняются в ряду местами. Разность значений сродства N и Se к BH_3 ($10 \div 12$ ккал/моль) гораздо меньше, чем для трех других электрофилов, в случае Se и S примерно такая ($1.3 \div 3.3$ ккал/моль), как при присоединении протона, а для S и O, хотя и пониженная ($0.2 \div 6.0$ ккал/моль) по сравнению с относящейся к протонированию ($10.4 \div 14.8$ ккал/моль), но не столь значительно, как при силилировании ($-4.0 \div 2.8$ ккал/моль; табл. 4).

Уже те далеко не исчерпывающие примеры простых систем, которые приведены выше, показывают, что, несмотря на одинаковую практически во всех рассмотренных случаях последовательность атомов элементов в ряду относительной стабильности их ониевого состояния $\text{N}^+ > \text{Se}^+ > \text{S}^+ > \text{O}^+$, значения, количественно характеризующие эту последовательность, могут сильно и различно изменяться в зависимости от природы исходных молекул-оснований и атакующих электрофилов. С учетом этого и с целью дальнейшего выявления возможностей выбранного модельного подхода нами предпринята попытка апробировать такие структуры, которые можно рассматривать как "переходные" от простейших молекул к пятичленным гетероциклам, сопоставив рассчитанные для них значения с данными для самих гетероциклов.

Ациклической сравнительно простой моделью фрагмента σ -комплекса, образующегося в результате электрофильной атаки протоном по α -положению пятичленного гетероцикла, в которой возможна такая же делокализация заряда, как в σ -комплексе, является катион, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{X}^+\text{H}$, возникающий при присоединении электрофила к концевому sp^2 -гибридизованному гетероатому X сопряженного гетеродиена. Моделировать β -путь замещения в гетероцикле (см. схему 1) можно, осуществляя атаку

Т а б л и ц а 4

**Значения сродства к электрофилам EA(X) (ккал/моль)
для простейших молекул с sp^2 -гибридизованными гетероатомами X,
рассчитанные в базисе 6-31+G(d) с учетом поправок на энергии нулевых колебаний**

Молекула	Метод	Электрофилы			
		H ⁺	Me ⁺	SiH ₃ ⁺	BH ₃
CH ₂ =NH	HF	210.6	95.7	76.2	17.3
	B3LYP	204.7	110.3	76.8	28.3
	MP2	203.1	111.1	78.1	28.7
CH ₂ =Se	HF	183.4	76.4	56.8	5.3
	B3LYP	183.0	96.9	63.2	18.3
	MP2	176.2	94.1	60.0	17.0
CH ₂ =S	HF	180.9	72.2	50.4	2.0
	B3LYP	178.8	91.2	56.3	15.1
	MP2	175.0	91.6	54.8	15.7
CH ₂ =O	HF	170.5	57.9	54.4	1.8
	B3LYP	164.0	71.7	53.5	9.9
	MP2	160.9	69.8	53.4	9.7

Т а б л и ц а 5

Рассчитанные в базисе 6-31+G(d) с учетом поправок на энергии нулевых колебаний и установленные экспериментально [8] значения сродства к протону РА (ккал/моль) для молекул с гетероатомами X, моделирующих фрагменты пятичленных гетероциклов*

Молекула	Метод	РА(X)	Молекула	Метод	РА(β-C)
CH ₂ =CHCH=NH	HF	224.7	CH ₂ =CH-NH ₂	HF	226.6
	B3LYP	220.0		B3LYP	220.3
	MP2	215.2		MP2	218.3
	Эксп.	218.2		Эксп.	215.0
CH ₂ =CHCH=Se	HF	199.5	CH ₂ =CH-SeH	HF	195.0
	B3LYP	198.5		B3LYP	196.7
	MP2	189.0		MP2	190.6
	Эксп.	—		Эксп.	—
CH ₂ =CHCH=S	HF	198.3	CH ₂ =CH-SH	HF	194.7
	B3LYP	196.2		B3LYP	194.7
	MP2	188.8		MP2	190.9
	Эксп.	—		Эксп.	—
CH ₂ =CHCH=O	HF	191.4	CH ₂ =CH-OH	HF	199.7
	B3LYP	187.2		B3LYP	193.9
	MP2	180.6		MP2	189.6
	Эксп.	199.5		Эксп.	—

* Атомы водорода при гетероатоме X и α-атоме C в исходных молекулах и продуктах протонирования, где возможны изомеры, находятся в *анти*-расположении. В молекулах CH₂=CH-XH протонированию подвергнут β-атом C.

по β-атому C двойной углерод–углеродной связи производных этилена CH₂=CH-XH, в которых винильный фрагмент связан с *sp*³-гибридизованным гетероатомом.

В табл. 5 приведены значения сродства к протону для соответ-

ствующих гетеродиенов и этиленов. Для гетеродиенов, протонированных по гетероатомам, этим значениям отвечает ряд относительной стабильности $N^+ > Se^+ > S^+ > O^+$, причем разности $\Delta PA(X)$ для него почти такие же, как для ряда аналогичных протонированных молекул с одной двойной связью $C=X$ (ср. $PA(X)$ в табл. 5 для гетеродиенов и в табл. 3 для $R = Et$), но несколько сглажены, что объясняется появлением в гетеродиенах возможности делокализации заряда за счет сопряжения.

Для этиленов нельзя указать аналогов среди использованных выше модельных структур, так как катионы из $CH_2=CHX$ образуются в результате атаки не гетероатомов, а β -атомов С. Несмотря на то, что при таком протонировании возникают те же продукты, которые рассматривались для простых молекул с sp^2 -гибридизованными гетероатомами (табл. 3, $R = Me$), остается прежним только безусловное энергетическое преимущество ониевого состояния N^+ над Se^+ , S^+ и O^+ . Для халькогенов предсказываемый ряд даже качественно становится неоднозначным (зависит от метода расчета).

В табл. 6 представлены значения сродства к протону при α - и β -протонировании незамещенных пятичленных ароматических гетероциклов. Отметим, что приведенные в табл. 6 экспериментальные данные отнесены нами к существенно более выгодному α -протонированию, хотя значения, полученные экспериментально, конечно, включают незначительный вклад

Т а б л и ц а 6

Значения сродства к протону PA (ккал/моль)
для пятичленных ароматических гетероциклов, рассчитанные
в базисе 6-31+G(d) с учетом поправок на энергии нулевых колебаний
и установленные экспериментально [8]

Молекула	Метод	$PA(\alpha-C)$	$PA(\beta-C)$
	HF	216.3	209.3
	B3LYP	208.8	203.2
	MP2	201.4	197.1
	Эксп.	209.4	—
	HF	200.7	188.8
	B3LYP	199.9	189.0
	MP2	189.7	181.4
	Эксп.	—	—
	HF	198.7	187.5
	B3LYP	196.6	186.6
	MP2	187.9	180.3
	Эксп.	189.1	—
	HF	203.3	189.6
	B3LYP	195.5	183.3
	MP2	187.1	175.8
	Эксп.	192.2	—

и β -протонирования (о соотношении продуктов атаки электрофилов по α - и β -положениям пятичленных гетероциклов см. [1]). Из сравнения табл. 5 и 6 можно усмотреть, что некоторые особенности различий в относительной стабильности ониевых состояний атомов азота, селена, серы и кислорода (ΔPA), вскрытые на примере протонирования

винильных производных $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{XH}$, когда ониевые центры образуются не при непосредственной атаке гетероатомов, в большей мере проявились в ряду этих гетероциклов, чем обнаруженные для ациклических модельных систем $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{X}$. Качественно (по результатам расчетов методами ВЗЛР и МР2) для α - и β -изомеров σ -комплексов ряды относительной стабильности имеют прежний вид $\text{N}^+ > \text{Se}^+ > \text{S}^+ > \text{O}^+$ (см. табл. 6). Однако при α -атаке протоном различия в РА для гетероароматических соединений азота и селена, а также серы и кислорода значительно меньше присущих гетеродиенам (ср. $\Delta\text{РА}(\text{N}-\text{Se}) = 21.5 \div 26.2$, $\Delta\text{РА}(\text{Se}-\text{S}) = 0.2 \div 2.3$, $\Delta\text{РА}(\text{S}-\text{O}) = 6.9 \div 9.0$ ккал/моль (табл. 5) для гетеродиенов и $\Delta\text{РА}(\text{N}-\text{Se}) = 8.9 \div 15.6$, $\Delta\text{РА}(\text{Se}-\text{S}) = 1.8 \div 3.3$, $\Delta\text{РА}(\text{S}-\text{O}) = -4.6 \div 1.1$ ккал/моль (табл. 6) для α -протонирования). При β -атаке протоном азотсодержащий и селенсодержащий гетероциклы по $\Delta\text{РА}(\beta\text{-C})$ также ближе друг к другу, а их аналоги с S и O различаются сильнее (методы ВЗЛР и МР2), чем соответствующие производные этилена (ср. $\Delta\text{РА}(\text{N}-\text{Se}) = 23.6 \div 27.7$, $\Delta\text{РА}(\text{Se}-\text{S}) = -0.3 \div 2.0$, $\Delta\text{РА}(\text{S}-\text{O}) = 0.8 \div 1.3$ ккал/моль (табл. 5) для этиленов и $\Delta\text{РА}(\text{N}-\text{Se}) = 14.2 \div 15.7$, $\Delta\text{РА}(\text{Se}-\text{S}) = 1.1 \div 2.4$, $\Delta\text{РА}(\text{S}-\text{O}) = 3.3 \div 4.5$ ккал/моль (табл. 6) для β -протонирования).

Таким образом, результаты квантово-химических расчетов энергетических характеристик гетероароматических соединений с гетероатомами N, O, S и Se, их простейших производных и продуктов присоединения к ним ряда электрофилов свидетельствуют о том, что электрофильное сродство у азотсодержащих молекул выше, чем у соответствующих O-, S- и Se-аналогов. Различия в относительной стабильности ониевых состояний гетероатомов существенно зависят от их гибридизации и сглаживаются по мере расширения возможностей делокализации заряда в образующихся катионах. Использование адекватных структур небольшого размера позволяет упростить построение рядов стабильности ониевых состояний гетероатомов в гетероциклических соединениях и интерпретацию особенностей их позиционной селективности в реакциях электрофильного замещения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G. Marino, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **13**, 235 (1971).
2. D. M. Antonov, L. I. Belen'kii, S. Gronowitz, *J. Heterocycl. Chem.*, **35**, 53 (1995).
3. L. I. Belen'kii, in: *III International Symposium on Furan Chemistry, Coll. of Pap.*, Smolenice, Czechoslovakia, 1979, p. 4.
4. Л. И. Беленький, *ХГС*, 1587 (1980). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **16**, 1195 (1980)].
5. Л. И. Беленький, И. А. Абронин, *ЖОрХ*, **17**, 1129 (1981).
6. Л. И. Беленький, И. А. Суслов, Н. Д. Чувылкин, *ХГС*, 38 (2003). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **39**, 36 (2003)].
7. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Barrant, S. S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. S. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Menucci, C. Pomelli,

- C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Peterson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malik, A. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. V. Gill, B. Johnson, W. Heng, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98, Revision A. 5*, Gaussian Inc., Pittsburgh (PA), 1998.
8. E. P. L. Hunter, Sh. G. Lias, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **27**, 413 (1998).

*Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 119991
e-mail: libel@ioc.ac.ru*

Поступило 01.07.2008
