

Реакционный центр в переходном состоянии имеет структуру, близкую к тетраэдрической. Связь С-N в активированном комплексе образуется почти одновременно с разрывом связи С-О<sub>1</sub> (табл. 2, рис. 4), что согласуется с предположением о протекании изучаемой реакции по S<sub>N</sub>2 механизму. В то же время образование связи С-N несколько опережает разрыв связи С-О, сумма порядков рвущейся и образующейся связей несколько больше единицы, что соответствует «сжтому» ПС в котором разрыв старой связи отстает от образования новой, что также подтверждает согласованный механизм реакции.

Величина энергии активации реакции составляет 250 кДж/моль. Данное значение существенно превышает энергии активации реакций, протекающих в растворе. Найденный факт объясняется тем, что при моделировании реакции нами не учитывалось влияние растворителя, тогда как из литературы известно [6-8], что учет влияния как специфической, так и неспецифической сольватации сильно снижает величину энергетического барьера реакции по сравнению с газофазным процессом. Полученное значение активационного барьера превышает таковое, определенное для газофазной реакции глицина с бензолсульфонилхлоридом (153 кДж/моль) [9], что согласуется с известным из литературы фактом, что реакции аренсульфонилирования глицина протекают с более высокими скоростями, чем реакции его ацилирования сложными эфирами.

1. Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. Органические катализаторы и гомогенный катализ. Киев. Наукова думка, 1981. 259 с.
2. Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. Механизмы действия органических катализаторов. Основной и нуклеофильный катализ. Киев. Наукова думка, 1984. 264 с.
3. Савелова В.А., Олейник Н.М. Механизмы действия органических катализаторов. Бифункциональный и внутримолекулярный катализ. Киев. Наукова думка, 1990. 294 с.
4. Fox J.M., Dmitrenko O., Liao L.-an, Bach R.D. Computational studies of nucleophilic substitution at carbonyl carbon: the s<sub>n</sub>2 mechanism versus the tetrahedral intermediate in organic synthesis. // J. Org. Chem. 2004. V. 69. P. 7317-7328.
5. A.A. Granovsky. Firefly version 7.1.G, www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
6. Кочетова Л.Б., Калинина Н.В., Курицын Л.В., Кустова Т.П. Реакционная способность аммиака в ацилировании 4-нитрофениловым эфиром бензойной кислоты в системе вода–2-пропанол // ЖОХ. 2011. Т. 81, вып. 10. С. 1661-1667.
7. Кочетова Л.Б., Калинина Н.В., Курицын Л.В., Кустова Т.П., Ишкулова Н.Р. Влияние среды и структуры фениловых эфиров бензойной кислоты на скорость ацилирования аммиака // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54, вып. 11. С. 69-73.
8. Кочетова Л.Б., Калинина Н.В., Кустова Т.П. Квантово-химическое моделирование механизма ацилирования циклогексиламина фениловым эфиром бензойной кислоты // Материалы докл. V школы-семинара молодых ученых «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». Иваново. 2011. С. 107- 110.
9. Кочетова Л.Б., Кустова Т.П. Квантовохимическое моделирование механизма газофазного арилсульфонилирования глицина бензолсульфонилхлоридом // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52, вып. 5. С. 12-15.

## СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ЙОДА С ПОЗИЦИЙ ПЕРИОДИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Юшина И.Д., Булатова Л.М., Барташевич Е.В.

Южно-Уральский Государственный Университет (НИУ)

Галогенные связи [1] представляют огромный интерес в области фундаментальных исследований и в задачах инженерии кристаллов, поскольку являются структурообразующими нековалентными взаимодействиями. Галогенная связь формируется между атомами-донорами электронов: азотом, кислородом, серой и др. и атомами галогенов, связанных ковалентными связями, которые выступают акцепторами электронной плотности. Актуальность изучения структурообразующих контактов NaI...NaI в кристаллах состоит в том, что они определяют термодинамические, теплофизические и другие свойства материалов [2, 3]. Свойства галогенных

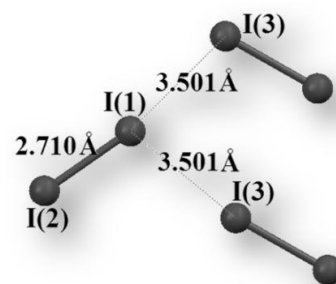
связей с успехом могут изучаться с позиций QТАИМ (Квантовой теории атомов в молекулах) [4]. Данный подход включает топологический анализ функции электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$ , полученной с помощью квантово-химических расчетов или в ходе прецизионного дифракционного эксперимента.

Целью работы является сравнение геометрических параметров галогенных связей для кристалла йода, полученных в условиях периодических расчетов, с таковыми, полученными из рентгеноструктурных данных. Задача настоящей работы состоит в выборе оптимальных базисных наборов, которые подходят для наиболее точного воспроизведения геометрии кристалла йода и его спектральных характеристик. В ходе исследования были выполнены периодические расчеты кристалла йода в программе CRYSTAL14, в рамках теории функционала плотности в функционале B3LYP и различных базисных наборах, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

Межъядерные расстояния, значения электронной плотности в критических точках связей и волновых чисел колебаний в кристалле йода, оптимизированном в разных базисных наборах

Базисный набор	I(1)–I(2)		I(1)...I(3) галогенная связь		$\chi$ ( $A_g$ ) I–I, $\text{cm}^{-1}$	$\chi$ ( $B_{2g}$ ) I–I, $\text{cm}^{-1}$
	$\Delta R$ , Е	$\Delta \rho(\mathbf{r}_b)$ , ат.ед.	$\Delta R$ , Е	$\Delta \rho(\mathbf{r}_b)$ , ат.ед.		
ECP-mdf46 VTZ (8 оболочек)	0.163	-0.004	-0.067	0.003	166.5	177.5
ECP-mdf46 (2 оболочки)	0.309	-0.014	-0.085	0.004	177.5	190.4
ECP-mdf28 VTZ (13 оболочек)	0.045	-	-0.027	-	196.5	202.2
DZVP (11 оболочек)	0.081	0.012	-0.028	0.003	178.6	187.4
DZVP (14 оболочек)	0.092	0.011	-0.034	0.004	180.7	188.5
DZP-DKH (18 оболочек)	0.102	0.010	-0.087	0.007	180.5	188.8
Эксперимент [5, 6]	$R =$ 2.710	$\rho(\mathbf{r}_b) =$ 0.050	$R =$ 3.501	$\rho(\mathbf{r}_b) =$ 0.015	180	189



Было протестировано две группы базисных наборов. Одна группа включала в себя Штутгартские энергетически-согласованные полнорелятивистские псевдопотенциалы ECP-mdf28 и ECP-mdf46, включающие 28 и 46 основных электронов соответственно [7, 8]. Валентная часть описывалась трижды-расщепленными базисными наборами VTZ типа. В другой группе были представлены полноэлектронные базисные наборы DZVP, состоящие из 14 оболочек [9] и его аналог из 11 оболочек [10]. Попытка учета релятивистских эффектов в этой группе была сделана путем включения в нее базиса DZP-DKH, включающего учет релятивистских эффектов на основе методологии Дугласа-Кролла-Гесса [11]. Этот базис для йода получают путем оптимизации коэффициентов сжатия с использованием релятивистского DKH Гамильтониана [12].

Оптимизация атомных позиций проводилась для всех атомов независимой части ячейки при фиксированных параметрах ячейки, причем разрешенными были только такие изменения координат атомов, которые бы не приводили к изменению симметрии. Для найденной оптимальной конфигурации атомов была вычислена матрица Гесса в  $\Gamma$  точке в центре зоны Бриллюэна. Матрица вторых производных вычислялась численным дифференцированием первых производных аналитических атомных градиентов с учетом вектора смещения по отношению к равновесной геометрии. Частоты колебаний вычислялись в  $\Gamma$  точке в гармоническом приближении. На основе полученных данных был выполнен расчет полных КР-интенсивностей для монокристалла

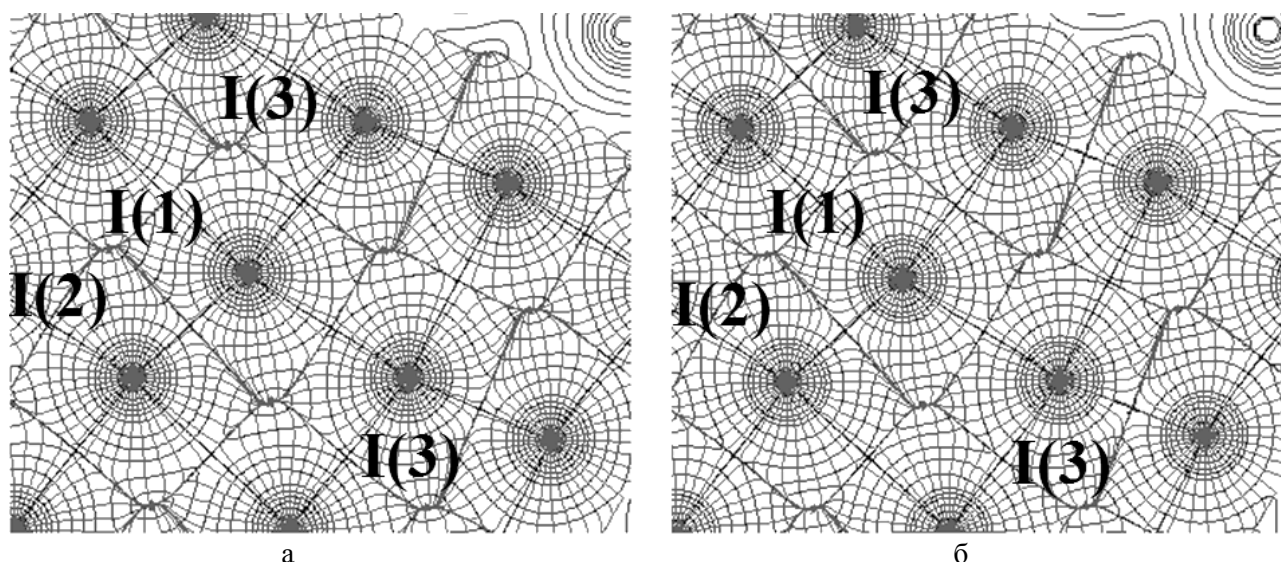


Рисунок 1. Градиентные и контурные линии электронной плотности, сопровождаемые связевыми путями в кристалле йода, базисы DZVP (14 оболочек) (а) и DZP-DKH (17 оболочек) (б)

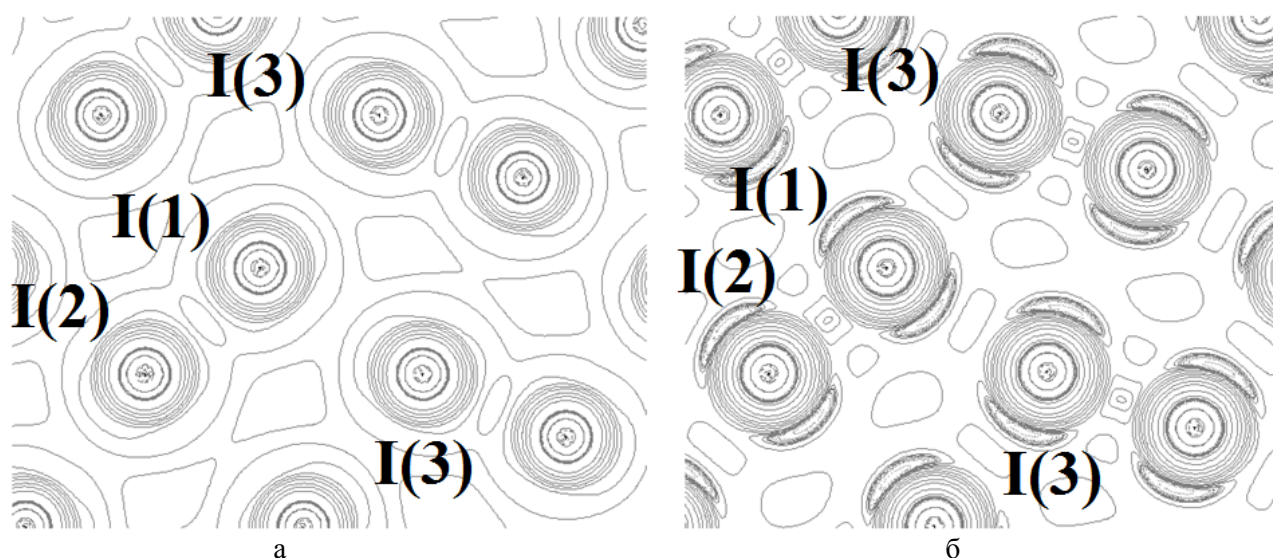


Рисунок 2. Лапласиан электронной плотности в кристалле йода, посчитанный в базисах DZVP (14 оболочек) (а) и DZP-DKH (17 оболочек) (б)

Установлено, что наиболее точно воспроизводятся такие геометрические характеристики, как длина ковалентных  $\Delta R_{I-I} = 0.045$  Е и галогенных связей  $\Delta R_{I...I} = -0.027$  Е при использовании полнорелятивистского псевдопотенциала ECP-mdf28 VTZ. Для сравнения полученных в результате топологического анализа ЭП данных в качестве опорных выбраны значения электронной плотности в критических точках (КТ) связей I-I...I, полученные в эксперименте с последующим мультипольным уточнением ЭП [5]. Базисы с основными псевдопотенциалами занижают ЭП для ковалентной связи, в то время как в базисном наборе DZP-DKH занижена длина галогенной связи и соответственно, завышена электронная плотность в КТ галогенной связи  $\Delta c(r_b) = 0.007$  ат. ед.

На рисунке 1 представлены электронные плотности кристалла йода с градиентными и контурными линиями, сопровождаемые связевыми путями. Для базиса DZVP изолиния 0.008 ат. ед. в области галогенной связи I(1)...I(3) для двух молекул не смыкается друг с другом, в то время как для базисного набора DZP-DKH эта изолиния образует перемычку.

Лапласиан электронной плотности на рис.2 для базиса DZP-DKH в отличие от DZVP хорошо иллюстрирует области накопления электронной плотности в экваториальной плоскости атомов йода. На рис. 2б также более детализованной выглядит область ковалентной связи I-I (изолинии 0.002, 0.004 и 0.008 ат.ед.) и присутствует изолиния 0.002 ат. ед. в области галогенной связи в отличие от рисунка 2а.

При анализе плоскостного распределения ЭП и лапласиана ЭП для базисных наборов псевдопотенциального типа область ковалентной связи и пространство между не взаимодействующими молекулами описывается аналогично базису DZVP, а область, близкая к ядру с ЭП выше 0.004 ат. ед. характеризуется меньшим и более редким количеством изолиний. Лапласиан ЭП на рис. 3б имеет зачатки областей концентрации ЭП в экваториальной области аналогично таковому в случае базиса DZP-DKH, а область ковалентной связи имеет уровень детализации сравнимый с базисом DZVP.

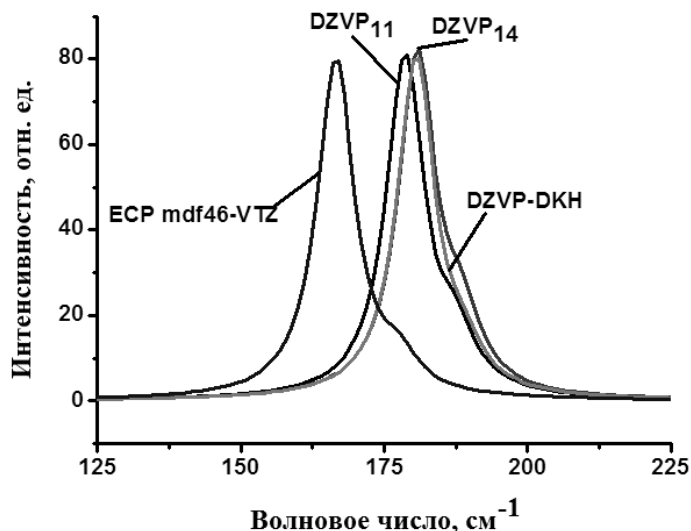


Рисунок 4. Расчетные КР-спектры кристалла йода в различных базисных наборах

На основе анализа полученных волновых чисел для колебаний йода в кристалле для ряда проанализированных базисных наборов можно выделить группу предпочтительных базисов, воспроизводящих данные экспериментальных поляризованных спектров кристалла йода в пределах экспериментальной ошибки в  $2 \text{ см}^{-1}$ . Среди них представлены базисы ECP-mdf46 (2 оболочки), DZVP (11 оболочек), DZVP(14 оболочек) и DZP-DKH (18 оболочек). Псевдопотенциал ECP-mdf46 VTZ существенно занижает значения получаемых волновых чисел, а ECP-mdf28 VTZ – занижает. Симметрия полученных синфазного  $A_g$  и противофазного колебаний  $B_{2g}$  совпадает с экспериментальными данными, полученными из поляризованных спектров. Пиковая интенсивность противофазного колебания в расчете и эксперименте существенно ниже, чем для синфазного.

Таким образом, было установлено, что базисные наборы с полнорелятивистскими псевдопотенциалами занижают ЭП ковалентной связи, в то время как при использовании базиса DZP-DKH занижается длина галогенной связи и, соответственно, завышается ЭП в КТ галогенной связи. Расчетные волновые числа колебаний йода в кристалле, полученные с помощью проанализированных базисных наборов показывают, что использование ECP-mdf46 существенно занижает их значения, а остальные базисные наборы воспроизводят экспериментально наблюдаемые волновые числа с точностью до  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$ . Наличие разрывов в градиентных линиях в области шивки с остовом не позволяет использовать базисные наборы с ECP для топологического анализа ЭП. Лапласиан ЭП, полученный с использованием DZP-DKH, иллюстрирует накопление ЭП в области внешней валентной оболочки атомов йода. Все это в совокупности делает базисный набор DZP-DKH, учитывающий релятивистский эффект на основе методологии Дугласа-Кролла-Гесса, наиболее подходящим для моделирования и анализа как спектральных свойств, так и топологических свойств ЭП йодсодержащих соединений в кристаллах.

Расчеты проводились на «ТОРНАДО» суперкомпьютере в ЮУрГУ.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ГЗ №729.*

1. Булатова Л.М., Юшина И.Д., Барташевич Е.В. Локальные свойства электронной плотности и раман спектры комплексов молекулярного йода // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия» (принята к публикации). 2014. Вып. 6, №4, С.21-28.

2. Desiraju, G.R. Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013) / G.R. Desiraju, P.S. Ho, L. Kloo, A.C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, A. P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen // Pure Appl. Chem. 2013. Vol. 85, No. 8. P.1711-1713.
3. Барташевич Е.В., Цирельсон В.Г. Взаимное влияние нековалентных взаимодействий в комплексах и кристаллах с галогенными связями // Успехи химии. 2014. Т.83, № 12. С.1181-1203.
4. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория // Мир, Москва. 2001. 532 с.
5. Bertolotti, F. Tsirelson V. G. The Intermolecular Bonding Features in Solid Iodine / F. Bertolotti, A. V. Shishkina, A. Forni, G. Gervasio, A. I. Stash, V. G. Tsirelson // Crystal Growth & Design. 2014. P.1-20.
6. Congeduti, A. et al. Chemical Physics. 2000. 256. P.117-123.
7. Peterson, K.A. et al. J. Phys. Chem. 2006. A 110, 13877.
8. Stoll, H.B., Metz, M., Dolg, J. Comput. Chem. 2002. Vol. 23. P. 767.
9. Godbout, N., Salahub, D. R. et al. Can. J. Chem. 1992. Vol. 70. P. 560.
10. [http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/basis\\_sets/I\\_basis.txt](http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/basis_sets/I_basis.txt)
11. Markus, R. Relativistic Douglas–Kroll–Hess theory Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science Volume 2. 2012. P.139-149.
12. Barros, C. L. et al. Mol. Phys. 2010. Vol. 108. P. 1965.

## ПРОГНОЗ МЕЗОМОРФИЗМА СМЕШАННО-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ МЕДИ, СОЧЕТАЮЩИХ НА ПЕРИФЕРИИ БЕНЗОТРИАЗОЛИЛ- И НАФТОКСИГРУППЫ

Бумбина Н.В., Акопова О.Б., Усольцева Н.В.,  
Знойко С.А.\* , Майзлиш В.Е.\* , Шапошников Г.П.\*

Ивановский государственный университет,  
Научно-исследовательский институт наноматериалов  
\*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Научно-исследовательский институт макрогетероциклических соединений

Представленная работа продолжает серию публикаций, посвящённых прогнозированию мезоморфизма, характерного для дискотических мезогенов (*ДМ*), с помощью расчета и анализа молекулярных параметров (*МР*) у различных смешанно-замещенных производных фталоцианина [1—4].

Целью настоящей работы является прогноз мезоморфизма, характерного для *ДМ*, по указанному методу у серии смешанно-замещенных комплексов фталоцианина с медью, сочетающих на периферии бензотриазолил- и нафтокси группы (**I a, b – III a, b**) (рис. 1), а также сравнение полученных результатов с экспериментальными данными [5—6].

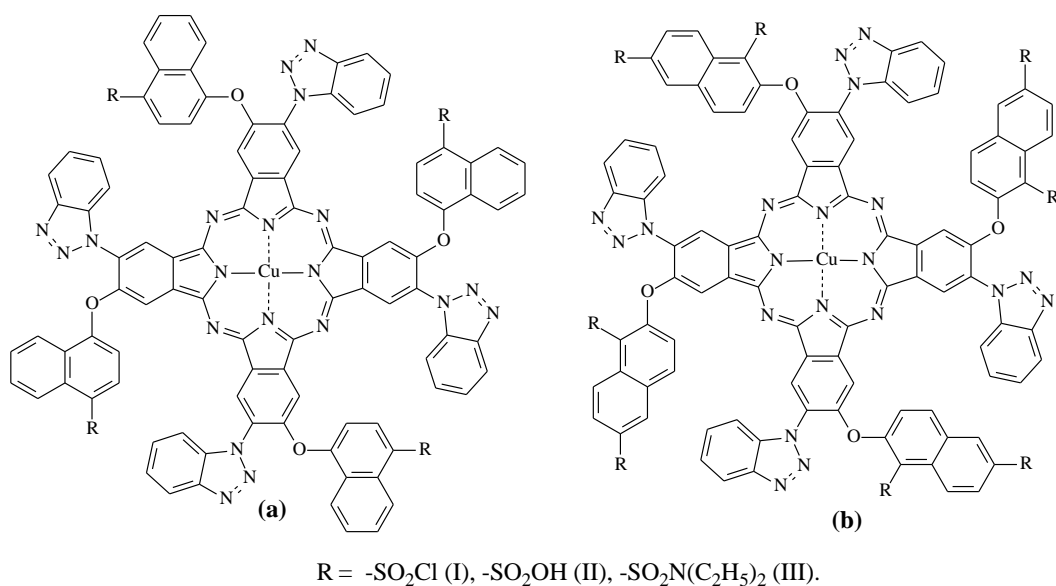


Рис. 1. Структурные формулы комплексов с медью **I a, b – III a, b**