

ИНДЕКСЫ ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ В ОПИСАНИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ АТОМОВ ЙОДА В КРИСТАЛЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОЛИГОЙОДИДОВ

Мухитдинова С.Э., Барташевич Е.В.

Южно-Уральский государственный университет (НИУ), г. Челябинск, Россия.

Данная работа посвящена исследованиям закономерностей в изменениях индексов делокализации электронов $\delta(I, X)$, $X = I, S, N, C, H$, для ковалентных и галогенных связей йода, которые встречаются в кристаллах олигойодидов N,S-содержащих гетероциклических соединений и в их молекулярных комплексах с йодом. Индексы делокализации электронов характеризуют число электронов, которые обобществляются парой атомов. [1, 2]. Для пар атомов I...X в кристаллах индексы делокализации электронов $\delta(I, X)_{\text{торо}}$ аппроксимировались с помощью математических моделей, найденных на основе квантово-топологических характеристик в критических точках электронной плотности изолированных комплексов и молекул, которые были смоделированы на основе димерного или кластерного подхода. Кристаллическая структура рассматриваемых соединений была заимствована из CSD v.3.17. Среди вошедших в выборку соединения производные хинолина, пиримидина, бензотиазола, полийодиды гетероциклических соединений с одним и с двумя гетероатомами N, S. В таблице приведены диапазоны индексов делокализации и расстояний, которые охватывались выборками рассматриваемых взаимодействий.

Локализацию равновесной геометрии рассматриваемых структур производили с помощью программ Firefly 8.0.1 (для приближения изолированных молекул) и CRYSTAL14 (для кристаллов) посредством квантово-химических расчетов B3LYP в разных базисных наборах: 6-311G**, DZVP, DZP-DKH, с учетом и без учета релятивистских эффектов для атома йода.

Контакты	Диапазон расстояний, Å	Диапазон $\delta(I, X)$
I...H/I-H	4.146 – 1.592	1.157 – 0.022
I...C/I-C	3.874 – 2.994	0.200 – 0.022
I...S/I-S	4.013 – 2.716	0.598 – 0.047
I...I/I-I	5.091 – 2.737	1.335 – 0.019

Используя опыт в построении параметрических моделей, связывающих порядок связи с квантово-топологическими характеристиками в критических точках электронной плотности для водородных связей [3], мы применили аналогичный подход в оценке индексов делокализации электронов для взаимодействий с участием атома йода.

Получены математические модели, описывающие зависимость индексов делокализации электронов $\delta(I, X)_{\text{торо}}$ от величин электронной плотности $\rho(\mathbf{r}_b)$, сумм отрицательных собственных чисел матрицы Гессе электронной плотности $\lambda_{12}(\mathbf{r}_b)$ ($\lambda_{12} = \lambda_1 + \lambda_2$), плотностей потенциальной $G(\mathbf{r}_b)$ и кинетической $V(\mathbf{r}_b)$ энергий в критических точках связей I-X/I...X, где $X = I, S, N, C, H$. Коэффициенты корреляции для лучших моделей составляют значения, превышающие 0.98. Аппроксимированные значения $\delta(I, S)_{\text{торо}}$, для связей I...S, в кристаллах, рассчитанные с помощью базисных наборов, учитывающих релятивистский эффект, дают завышенные значения $0.07 < \delta(I, S)_{\text{торо}} < 1.189$. Полученные величины $\delta(I, H)_{\text{торо}}$ для I...H взаимодействий в кристаллах имеют заниженные значения $0.013 < \delta(I, H)_{\text{торо}} < 0.168$. Для связей и взаимодействий I-C/I...C в кристаллах получены более высокие значения по сравнению с изолированными комплексами.

Расчеты проводились на суперкомпьютере «ТОРНАДО» ЮУрГУ. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ГЗ №729.

Литература.

1. Bader R.F.W., Stephens M.E. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – 97, N 26. – P. 7391.
2. Fradera X., Austen M.A., Bader R.F.W. // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – 103, N 2. – P. 304.
3. Bartashevich E.V., Nikulov D.K., Vener M.V., Tsirelson V.G. // *Computational and Theoretical Chemistry.* – 2011. – 973. – P. 33.