

УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ИМ. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РАН

На правах рукописи



Бушмаринов Иван Сергеевич

СТЕРЕОЭЛЕКТРОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ
В РАМКАХ ТЕОРИИ «АТОМЫ В МОЛЕКУЛАХ»

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

*диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук*

Москва - 2010

- 3 ИЮН 2010

Работа выполнена в Лаборатории рентгеноструктурных исследований Учреждения Российской академии наук Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН).

Научный руководитель: доктор химических наук
Лысенко Константин Александрович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Цирельсон Владимир Григорьевич
(Российский Химико-Технологический Университет
им. Д. И. Менделеева)

доктор химических наук
Вацадзе Сергей Зурабович
(Московский Государственный Университет им.
М.В. Ломоносова)


Ведущая организация: Научно-исследовательский институт физической
и органической химии г. Ростов-на-Дону

Защита состоится «9» июня 2010 года в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.250.01 при Учреждении Российской академии наук Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119991, Москва, ул. Вавилова, 28

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИНЭОС РАН.

Автореферат диссертации разослан «3» мая 2010 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.250.01
кандидат химических наук

 — **Ларина Т.А.**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Конформации органических соединений часто оказывают существенное влияние на их реакционную способность, относительную стабильность и спектральные характеристики. Поэтому исторически конформационный анализ был одной из важнейших задач прикладной квантовой химии. Приложение к этой проблеме методов молекулярной механики привело к появлению так называемой классической теории конформационного анализа, в рамках которой относительная стабильность конформеров определяется суммой вкладов, отвечающих отклонениям длин связей и углов от «нормальных» значений, торсионным напряжениям, ван-дер-ваальсовым взаимодействиям несвязанных атомов, диполь-дипольным взаимодействиям и т.д. Развитие классической теории и параметризация значений вкладов для различных групп привели к тому, что данная теория приобрела очень высокую предсказательную способность. Однако для некоторых классов соединений, содержащих полярные связи и неподеленные электронные пары, она оказалась несостоятельной, так как конформационные предпочтения в этих молекулах не могли быть описаны в рамках столь простой модели.

Для параметризации этих «аномальных» конформационных предпочтений было введено понятие «конформационных эффектов» — дополнительных вкладов, отвечающих выгоды или невыгоды некоторых заданных конформаций. Одним из самых распространенных эффектов такого рода оказался обобщенный аномерный эффект, а именно предпочтительность *gom*-конформации относительно связи углерод-гетероатом в системах R-X-C-Y. Для его описания было предложено множество различных моделей. Первоначально предпринимались попытки его теоретического обоснования в рамках диполь-дипольных взаимодействий. Это описание, однако, неизбежно приводило к выводу, что аномерный эффект должен быть невыгоден для определенных классов соединений за счет отталкивания неподеленных электронных пар. Другая модель обобщенного аномерного эффекта, сейчас общепризнанная, объясняет повышенную стабильность *gom*-конформации в системах R-X-C-Y (где X, Y — гетероатомы) появлением в этих конформерах возможности переноса заряда с неподеленной электронной пары (lp) донорного атома X на разрыхляющую орбиталь σ^*_{C-Y} , при этом Y выступает в роли

акцептора электронной плотности. В данной модели, называемой стереоэлектронной, обобщенный аномерный эффект (как и почти все конформационные эффекты) представляется результатом более общего явления стереоэлектронных взаимодействий (далее СВ).

На современном этапе развития квантовой химии получение относительных энергий конформеров является рутинной задачей и не требует использования эмпирически полученных зависимостей. Однако квантовая химия при таком подходе превращается в своего рода «черный ящик», не позволяющий выяснить причины наблюдаемых изменений в стабильности системы. Таким образом, внимание к стереоэлектронным эффектам, т.е. попыткам параметризации относительной стабильности конформеров, сменяется интересом к стереоэлектронным взаимодействиям, то есть причинам возникновения различий в стабильности.

В то время как существует много работ, посвященных различным интерпретациям конформационных предпочтений в молекулах и, в частности, изучению влияния СВ на эти предпочтения, вопрос влияния СВ на структуру соединений и свойства индивидуальных атомов и, в особенности, функциональных групп сравнительно малоизучен. Долгое время единственным подходом к количественной интерпретации СВ было разбиение волновой функции молекулы методом локализации натуральных орбиталей (NBO) и дальнейший анализ полученной системы орбиталей методами теории возмущений. В таком случае СВ рассматриваются как один из видов возмущений второго порядка, что позволяет оценивать их вклад в энергию стабилизации системы. Недостаток такого подхода заключается в том, что теория возмущений второго порядка применима только к результатам расчета молекул методами Хартри-Фока или теории функционала плотности (DFT) по Кону-Шэму.

Однако недавно было показано, что в рамках теории Р. Бейдера «Атомы в молекулах»¹ СВ напрямую влияют на интегральные заряды и энергии атомов, принимающих в них участие. Группой Москера было показано,² что при образовании СВ в системе $Ip-X-C-Y$ понижаются заряд и энергия атомов X и Y, а заряд и энергия атома C повышаются. Данное явление открывает

¹ Бейдер Р. *Атомы в Молекулах. Квантовая теория*. М.: Мир, 2001

² Vila A. Mosquera R.A. *J. Comput. Chem.* **28**, 1516 (2007)

возможность для сравнения и интерпретации СВ в органических соединениях без привлечения орбитального подхода. Поскольку подобный анализ требует в качестве входных данных только функции распределения полной электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, он может быть применен не только к расчетным данным, но и к результатам мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных. Дополнительным достоинством теории «Атомы в молекулах» при изучении СВ также является возможность обнаружения и количественного описания в ее рамках слабых внутри- и межмолекулярных взаимодействий, которые могут оказывать влияние на предпочтение тех или иных конформаций и, следовательно, проявление СВ. В то же время, так как Москера с сотрудниками была рассмотрена только узкая группа систем O-C-O и N-C-N с использованием исключительно расчетов изолированных молекул, обнаруженная закономерность требовала подтверждения на системах Ip-X-C-Y, где в качестве доноров и акцепторов СВ (X и Y, соответственно) выступали атомы различной природы.

Возможность применения нового подхода к экспериментальным данным также нуждалась в проверке, так как ожидаемые изменения в зарядах и энергиях атомов были достаточно малы, что вызывает закономерные сомнения в том, достаточна ли точность полученной методом мультипольного уточнения функции $\rho(\mathbf{r})$ (т.н. «экспериментальной $\rho(\mathbf{r})$ ») для их наблюдения. Исходя из этого, систематическое исследование стереоэлектронных взаимодействий на основе топологического анализа функции распределения электронной плотности в широком ряду соединений является бесспорно актуальной задачей.

Цель работы: Изучение стереоэлектронных взаимодействий в широком ряду органических молекул и кристаллов с привлечением теории Р. Бейдера «Атомы в молекулах» (АМ) при анализе экспериментальной и расчетной функции распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, сравнение полученных результатов с данными других методов.

Научная новизна и практическая ценность. В рамках данной работы разработан и апробирован новый подход к интерпретации и анализу стереоэлектронных взаимодействий, основанный на изучении функции полной электронной плотности молекулярной ($\rho(\mathbf{r})$). Продемонстрирована возможность интерпретации с его помощью взаимодействий для широкого круга соединений на основе как прецизионных рентгенодифракционных исследований (РСИ) (7

экспериментов), так и расчетных данных (для 11 различных типов соединений). Для всех изученных систем также рассматривались результаты анализа методом NBO, стандартного для описания стереоэлектронных взаимодействий. При этом сопоставление данных для систем, включающих фрагменты O-C-O, N-C-I и N-C-FG (где $FG=N_3$, $C\equiv N$ и 2-триазолил), с данными метода NBO показало, что последний не всегда дает корректное описание наблюдаемых изменений в молекулярной геометрии. Впервые рассмотрено перераспределение заряда в сложных функциональных группах под влиянием СВ, показано, что в таких случаях функциональная группа участвует в СВ как единое целое.

Впервые показано, что результаты расчета энергий атомов на основании экспериментальных данных достаточно точны для анализа внутримолекулярных взаимодействий на их основе.

В качестве начальных данных для анализа стереоэлектронных взаимодействий использовались результаты низкотемпературных рентгенодифракционных экспериментов для кристаллов 26 органических соединений (Схема 1), в которых проявлялись СВ различной силы с участием доноров и акцепторов различной природы.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на V Национальной кристаллохимической конференции (Казань, 2009 г.), Конференции-школе для молодых ученых «Дифракционные методы исследования вещества: от молекул к кристаллам и наноматериалам» (Черноголовка, 2008 г.) и Конкурсе молодых ученых ИНЭОС РАН (Москва, 2008 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликован 1 обзор и 5 статей в российских и иностранных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, двух глав обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложения. Текст диссертации изложен на 180 страницах, содержит 57 рисунков и 23 таблицы. Список литературы включает 160 наименований.

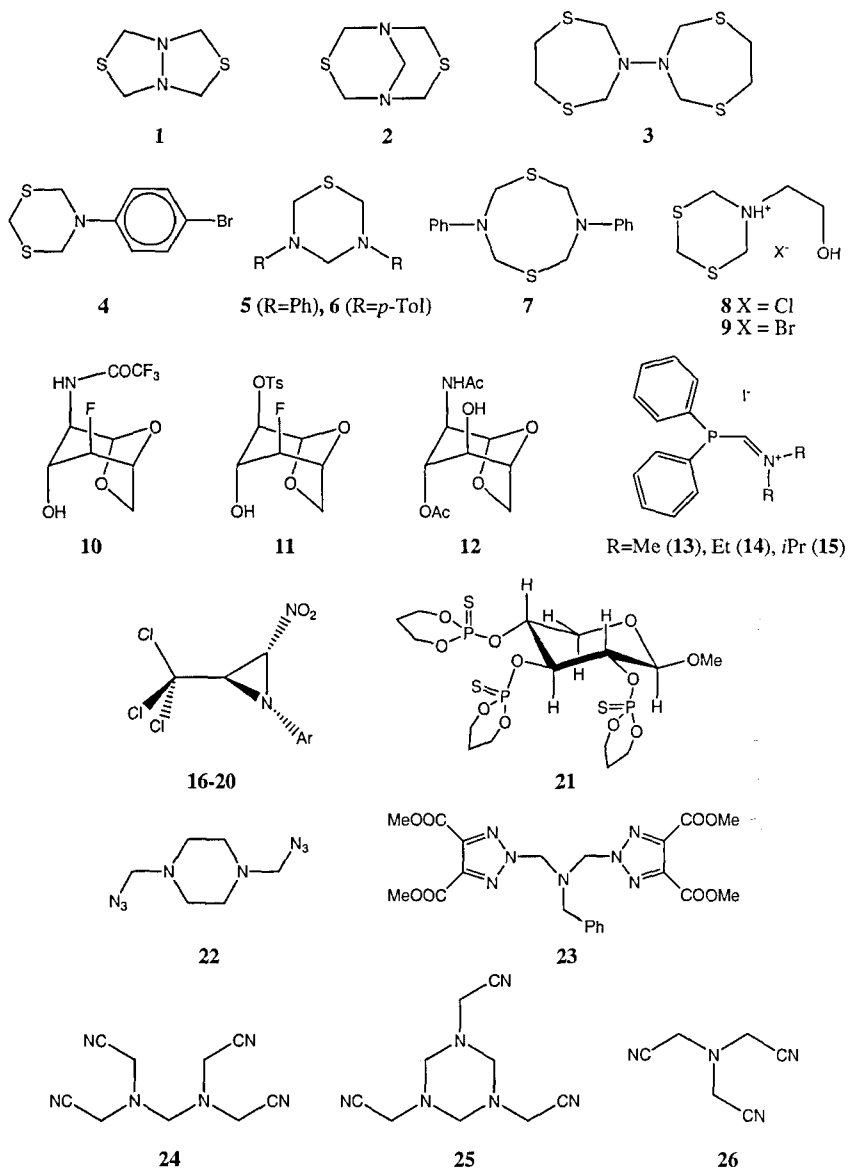


Схема 1. Соединения, исследованные в диссертационной работе методом РСИ

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В литературном обзоре (Глава 1) рассмотрены основные приложения анализа интегральных свойств атомов к изучению свойств молекул. Как известно, для атома в рамках теории Р.Бейдера можно рассчитать любое свойство, которое может относиться к молекуле в целом, и соответствующая характеристика молекулы всегда может быть получена из совокупности свойств атомов. Простейшим из таких свойств является атомный заряд, но для атома также могут быть рассчитаны, в частности, энергия, объем, дипольный и высшие электронные моменты. Основной темой обзора является энергия атомов — одна из самых информативных и в то же время сложных в интерпретации характеристик. Продемонстрирована возможность использования энергий атомов для решения различных задач теоретической органической химии. Отдельное внимание уделено практическим аспектам получения энергий атомов из расчетных и прецизионных рентгенодифракционных данных. Также рассмотрена проблема переносимости, т.е. эквивалентности структурно идентичных групп в различных соединениях, и показано, что, поскольку этот принцип в значительной степени выполняется, существует возможность сравнения зарядов и характеристик атомов в различных по природе соединениях.

Глава 2. Одноатомные акцепторы СВ

Тетрагидро[1,3,4]тиадиазоло[3,4-с][1,3,4]тиадиазол [1]

В качестве первого модельного соединения для изучения влияния СВ на заряды и энергии атомов нами выбран тетрагидро[1,3,4]тиадиазоло[3,4-с][1,3,4]тиадиазол (1). В зависимости от конформации в этой молекуле могли проявляться СВ $lp-N-N-C$, $lp-N-C-S$, $lp-N-C-H$, $lp-S-C-N$ и $lp-S-C-H$. Возможность реализации взаимодействий различной природы делало эту молекулу удобным модельным соединением для изучения общих тенденций в изменениях свойств атомов под влиянием стереоэлектронных взаимодействий.

Геометрические соображения указывали на присутствие в этой молекуле сильного СВ Ir-N-C-S — как существенная разница в длинах топологически

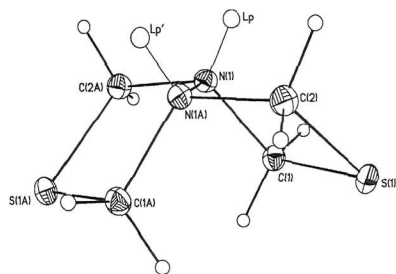


Рисунок 1. Общий вид молекулы **1** в кристалле. Гипотетические положения неподеленных электронных пар обозначены как Lp и Lp'

эквивалентных связей C-S, так и выгодные для СВ псевдоторсионные углы Ir-N-C-S, близкие к 180° (Рисунок 1). Данные прецизионного РСИ также согласовались с этим предположением: определенные из данных топологического анализа экспериментальной $\rho(r)$ заряд и энергия атома углерода, вовлеченного в СВ Ir-N-C-S, оказались существенно (на 0.04 е и 27 ккал/моль соответственно) выше, чем у

эквивалентного атома углерода, что отвечало тенденции, описанной в литературе.

Рассмотрение карт деформационной электронной плотности (ДЭП) и функции локализации электронов (ELF) в плоскости S(1)C(2)N(1A) подтвердило, что Ir атома азота соседствует с областью разрежения электронной плотности, формально отвечающей разрыхляющей орбитали σ^*_{C2-S1} (Рисунок 2).

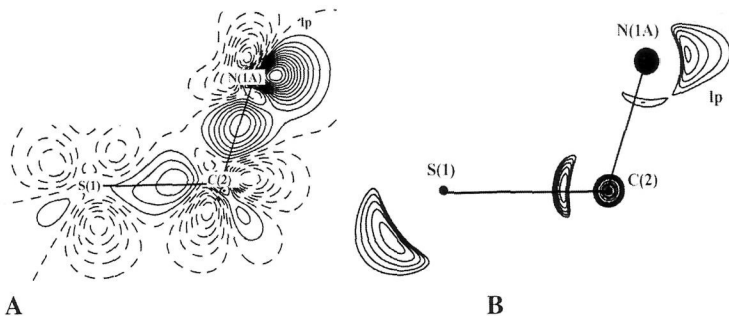


Рисунок 2. Распределение экспериментальных функций ДЭП и ELF в плоскости S(1)C(2)N(1A)

Расчетные данные для молекулы **1** согласуются с экспериментальными в отношении как геометрических характеристик, так и изменений зарядов и энергий атомов (Δq и ΔE для атомов углерода составили 0.11 е и 40 ккал/моль соответственно). Однако данные NBO указали на возможность присутствия в

системе также взаимодействия $Ip-N-N-C$. Оно было столь же выгодным с геометрической точки зрения и должно было приводить к сопоставленным с $Ip-N-C-S$ изменениям в зарядах и энергиях атомов углерода. Таким образом, данные об одном конформере соединения **1** были недостаточны для полного анализа СВ в системе. Чтобы решить эту проблему, были локализованы и оптимизированы 4 дополнительных конформера соединения **1**, существенно различавшиеся набором возможным СВ.

Три из данных конформеров отличались заслоненной конформацией связи $N-N$, и в них энергия атомов азота была выше более чем на 15 ккал/моль по сравнению с основным конформером, что могло быть объяснено только отталкиванием сближенных неподеленных электронных пар атомов азота. Сравнение с конформером, в котором один из атомов азота инвертирован, что исключало отталкивание $Ip-N-N-Ip$, показало, что и в основном конформере соединения **1** энергия атома азота повышена за счет схожего отталкивания (псевдоторсионный угол $Ip-N-N-Ip$ в **1** составляет $\sim 60^\circ$). СВ $Ip-S-C-N$ и $Ip-N-C-N$ не оказали существенного влияния на свойства участвующих в них атомов.

Таким образом, на геометрию рассмотренной бициклической системы и свойства ее атомов наибольшее влияние оказали СВ $Ip-N-C-S$ и $Ip-N-N-C$. Еще одним фактором, во многом определяющим относительную стабильность конформеров, оказалось отталкивание неподеленных электронных пар атомов азота. При этом стоит отметить, что отталкивание неподеленных электронных пар не отражается в результатах анализа по схеме NBO, но заметно проявляется в интегральных свойствах атомов.

Рассмотрение конформеров соединения **1** показало, что анализ перераспределения зарядов и энергий по всей системе $Ip-X-C-Y$ может быть затруднен из-за сочетания эффектов различных внутримолекулярных взаимодействий. Поэтому для количественной оценки СВ удобнее использовать изменения характеристик одного атома из системы, такого, для которого можно выделить конформеры, отличающиеся исключительно его участием в СВ. Так, изменение энергии и заряда акцептора (Y) при образовании СВ или по сравнению с эквивалентным атомом, не участвующим во взаимодействии, мы будем в дальнейшем обозначать ΔE_y и Δq_y соответственно. Для соединения **1**, например, $\Delta E_y(S)$ для взаимодействия $Ip-N-C-S$ составляет -13.43 ккал/моль, а $\Delta q_y(S)$ равна -0.051 e.

3,7-дитиа-1,5-диаза-бицикло[3.3.1]нонан

В то же время в молекуле **1** изучение стереоэлектронных взаимодействий $Ip-N-N-C$ и $Ip-N-C-S$ было затруднено из-за отталкивания неподеленных пар атомов азота, поэтому было необходимо рассмотреть родственные системы, в которых подобное отталкивание было бы исключено.

Первой из систем такого рода является 3,7-дитиа-1,5-диаза-бицикло[3.3.1]нонан **2**, в котором атомы азота разделены углеродным мостиком. В этом соединении исключено взаимодействие неподеленных пар атомов азота, но сохраняется возможность их участия в СВ с полярными связями $C-S$.

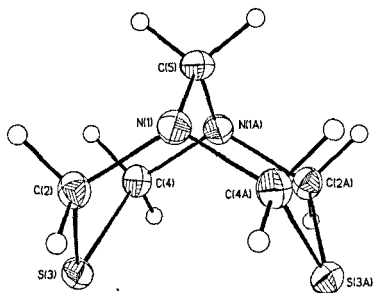


Рисунок 3. Общий вид соединения **2** в кристалле

Бицикло[3.3.1]нонановый скелет соединения **2** находится в конформации «кресло-кресло» (Рисунок 3). Длины связей $C-S$ существенно превышали типичные значения для связи $C-S$, что в сочетании с близкими к 180° значениями псевдоторсионных углов $Ip-N-C-S$ свидетельствовало о присутствии сильного СВ $Ip-N-C-S$. Топологический анализ экспериментальной $\rho(r)$ показал,

показало, что в нем присутствует внутримолекулярное связывание между пространственно сближенными атомами серы ($S(3)\dots S(3A)$ 3.366(1) Å), выражающееся в накоплении электронной плотности между ними и образовании соответствующей КТ (3,-1). Энергия взаимодействия, согласно корреляции Эспинозы-Лекомта,³ отвечала энергии взаимодействия в 3 ккал/моль. Представлялось необходимым изучить, насколько значимую роль это связывание играет в стабилизации подобных соединений и оказывают ли взаимодействия такого рода влияние на СВ, в которых участвуют атомы серы.

Конформеры бицикло[3.3.1]нонанов принято обозначать по конформациям двух шестичленных циклов в их составе — **кк** (кресло-кресло) и **кв** (кресло-ванна). Стоит отметить, что проблема конформационных предпочтений бицикло[3.3.1]нонанов изучена весьма широко, но в случае именно 3,7-дитиапроизводных причины стабилизации конформера **кк** до последнего

³ E. Espinosa, E. Molins, and C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.*, 285, 170 (1998)

времени вызывали вопросы. Для бицикло[3.3.1]нонана и его 3,7-диокса- и дитиапроизводных характерны конформации **кк**, но для 3,7-дитиапроизводных оказываются предпочтительны конформации **кв**, что принято объяснять эффектом «хоккейных клюшек», т.е. отталкиванием неподеленных пар пространственно сближенных атомов серы.

Для получения дополнительной информации о роли различных факторов в стабилизации конформаций были проведены расчеты для изолированных **кк**- и **кв**- конформеров **2** (далее **2sn-кк** и **2sn-кв**), а также для соответствующих конформеров бицикло[3.3.1]нонана (далее **2cc-кк** и **2cc-кв**) и его 3,7-дитиапроизводного (**2sc-кк** и **2sc-кв**).

Расчет показал, что наблюдаемый в кристалле конформер **2sn-кк** является более стабильным, чем **2sn-кв**. В то же время для конформеров **2sc** выгоднее оказывается **2sc-кв**, что согласуется с предсказанием на основе эффекта «хоккейных клюшек». Расчеты **2cc**, в свою очередь, точно воспроизводят определенную по данным газовой электронографии разницу энергий **кк** и **кв** ($\Delta H=2.5$ ккал/моль). Молекулярные графы всех конформеров **кк** схожи (Рисунок 4): в 3,7-дитиапроизводных реализуется связывание S...S, в **2cc-кк** — связывание Н...Н, а энергия этих взаимодействий для всех трех соединений близка к 3 ккал/моль. При этом в **2sn** предпочтительность конформации **кк** обусловлена аномерным эффектом ($\Delta E_y(S)=-20$ ккал/моль), в **2sc**, несмотря на связывание S...S, сближенные атомы серы проигрывают по 2.2 ккал/моль за счет эффекта «хоккейных клюшек», а в самом бицикло[3.3.1]нонана (**2cc**) отталкивание между CH_2 -группами практически отсутствует, и связывание Н...Н обуславливает понижение энергии CH_2 -групп на 1.6 ккал/моль и оказывается основной причиной стабилизации конформера **кк**.

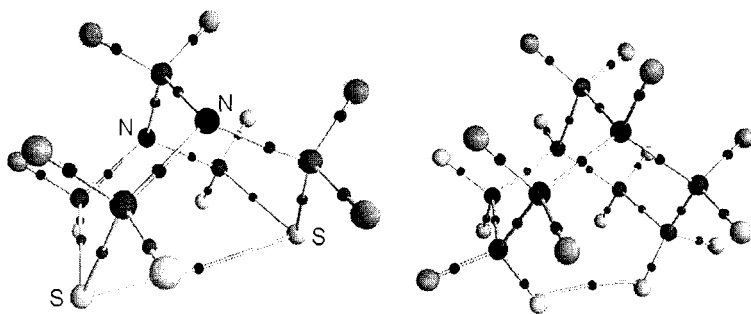


Рисунок 4. КТ(3,-1) и связевые пути для конформеров **2sn-кк** и **2cc-кк** соответственно

3,3'-би(1,5,3-дитиазепан)

Следующим объектом при рассмотрении СВ $Ip-N-C-S$ стал 3,3'-би(1,5,3-дитиазепан) **3** (см. Схему 1), который также был использован в качестве модели при изучении СВ $lp-N-N-C$, так как в нем вращение вокруг связи $N-N$ не было ограничено и, следовательно, СВ $lp-N-N-C$ могло реализовываться оптимальным образом.

Согласно данным топологического анализа экспериментальной $\rho(r)$ **3**, заряд атома углерода, вовлеченного в СВ $Ip-N-C-S$, оказался ниже, чем у топологически эквивалентного атома углерода, в этом взаимодействии не участвовавшего, что противоречило ранее рассмотренным тенденциям, согласно которым этот заряд должен был бы повышаться. Это расхождение могло быть объяснено, если предположить, что в системе также реализовывалось СВ $lp-N-N-C$, в котором в качестве «акцептора» СВ выступал тот самый атом углерода: в таком случае на него должна была донироваться электронная плотность, компенсируя отток за счет СВ $Ip-N-C-S$. Для проверки этой гипотезы был проведен расчет двух конформеров — **3a**, отвечающего экспериментальной геометрии, и **3b**, отличающегося разворотом тиазепановых колец таким образом, что $lp-S-N-C$ и $lp-N-N-C$ взаимодействия в нем захватывают разные атомы углерода (Рисунок 5).

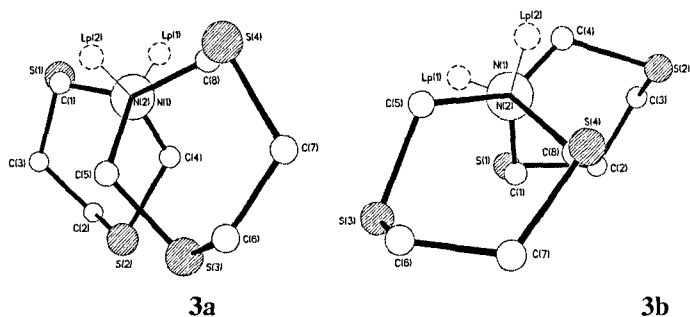


Рисунок 5. Ньюмановские проекции конформеров **3a** и **3b** вдоль связи $N(2)-N(1)$. Атом $N(2)$ расположен ближе к наблюдателю. Неподделенные пары атома азота обозначены как lp . Атомы водорода не показаны для ясности

В конформере **3b** наблюдается существенное перераспределение электронной плотности по сравнению с конформером **3a**: заряд атома $C(1)$ понижается на $0.03 e$, а изменение энергии составляет -14.5 ккал/моль. Последняя величина, соответственно, может служить значением $\Delta E_y(C)$ для

взаимодействия Ir-N-N-C — эта величина согласуется с результатами, полученными для соединения **1**. Литературные данные о конформациях производных гидразинов указывают, что СВ Ir-N-N-C значимы и часто определяют наиболее стабильный конформер, однако сравнить напрямую энергию этого СВ с каким-либо другим не представляется возможным.

Другие алифатические системы N-C-S

Рассмотрение результатов высокоточных рентгенодифракционных исследований для трех модельных соединений позволило выработать геометрический критерий для идентификации СВ с участием связи C-S : удлинение этой связи до 1.840 \AA и более в упорядоченном кристалле однозначно указывает на присутствие сильного СВ.

Подобный простой критерий удобно доказать на основе рентгенодифракционных экспериментов сравнительно низкого разрешения ($\sin\theta/\lambda < 0.7$). Также представлялось интересным оценить влияние сопряжения Ir атома азота с ароматической системой на прочность СВ с ее участием, для чего нами был рассмотрен ряд родственных соединений (**4-7**) (см. Схему 1), содержащих фрагменты N-арил , в которых также могло реализовываться СВ Ir-N-C-S .

Во всех рассмотренных соединениях атомы азота могли участвовать как в сопряжении с ароматическим заместителями, так и в стереоэлектронных взаимодействиях $\text{Ir}_N \rightarrow \sigma_{\text{C-S}}^*$. При этом сопряжение атомов азота с ароматическим фрагментом не оказало заметного влияния на силу СВ. Во всех фрагментах N-C-S длины связей C-S изменялись в диапазоне $1.837(4)$ - $1.847(2) \text{ \AA}$, что отвечало вышеописанному критерию наличия СВ Ir-N-C-S . И действительно, во всех рассмотренных соединениях реализовывались конформации с аксиальным расположением заместителей в циклах, невыгодные с точки зрения стерического отталкивания, но отвечающие максимально возможному количеству СВ Ir-N-C-S .

Система Ir-S-C-NH^+ [3]

До сих пор при изучении стереоэлектронных взаимодействий в системе N-C-S мы рассматривали только такие взаимодействия, где донором Ir выступал атом азота. Однако атом серы также несет неподеленные электронные пары, и

необходимо было выяснить, может ли он выступать в качестве донора в стереоэлектронных взаимодействиях.

В качестве модели для рассмотрения этих взаимодействий выступили бромид (8) и хлорид (9) 5-(2-гидроксиэтил)-1,3,5-дитиазинан-5-ия (см. Схему 1). Основное отличие данных соединений от ранее изученных систем заключается в протонировании атома азота. При этом протонированный атом азота очевидным образом не может участвовать в СВ в качестве донора, но его акцепторные способности должны были заметно возрасти. Таким образом, в этой системе можно предположить наличие СВ $Ip-S-C-N$, сила которых в рассмотренных выше непротонированных системах $Ip-N-C-S$ была пренебрежимо мала.

В кристалле 8 различия в длинах связей соответствуют ожидаемым согласно вкладу канонической структуры $S^+=C...N$: связи C-S во фрагменте S-CH₂-NH⁺ (1.797(2) и 1.799(2) Å) короче, чем во фрагменте S-CH₂-S (1.806(2) Å). В то же время, связи N-C во фрагментах S-CH₂-NH⁺ (1.514(2) и 1.510(2) Å) удлинены по сравнению со связью N-C во фрагменте N-CH₂-C (1.501(2) Å).

Данные расчета изолированных катионов 8⁺ и 8Me⁺, а также ионной пары 8MeCl (Рисунок 6) показали, что наблюдаемое различие между длинами связей в изолированном состоянии возрастает по сравнению с твердой фазой. При этом данное различие, как и сопутствующая энергия взаимодействия $n_S \rightarrow \sigma_{C-N}^*$, оцененная методом NBO, зависят от силы водородной связи с участием атома азота. В то же время эффекты внутримолекулярного переноса заряда за счет протонирования и образования водородной связи (~0.1 е по модулю) оказали значительно большее влияние на заряды и энергии атомов в данных системах, чем СВ $Ip-S-C-N$, что указывает на сравнительно небольшую роль этих СВ в рассматриваемых системах.

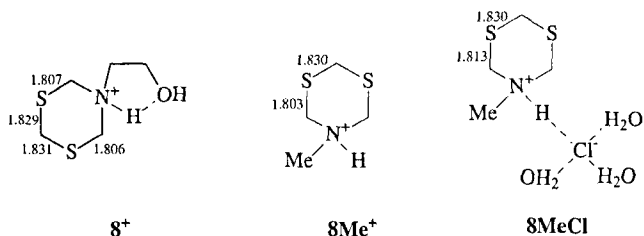


Рисунок 6. Схематическое изображение рассчитанных в газовой фазе модельных соединений 8⁺, 8Me⁺ и 8MeCl. Расчетные длины связей C-S указаны в Å

Система O—C—O

Словосочетание «аномерный эффект» берет начало из химии углеводов, так что изучение этих соединений в рамках нашего исследования представлялось весьма логичным. В то же время, как донор электронов кислород слабее, чем азот, а связь C-O прочнее связи C-S, поэтому ожидаемые изменения в свойствах атомов и длинах связей должны быть меньше, чем в рассмотренной ранее системе N-C-S. Также соединения углеводов обычно конформационно гибки, что дополнительно может затруднить их анализ.

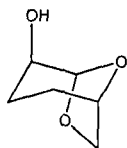
Возможным решением данной проблемы было рассмотрение системы O-C-O с относительно напряженной структурой, в которой взаимодействия Ip-O-C-O должны были проявляться заметнее. Поэтому в качестве модельных были выбраны 1,6-ангидропроизводные глюкозы **10-12**, в которых один из атомов кислорода входит в состав относительно напряженного пятичленного цикла (см. Схему 1).

Сравнение длин связей бициклического «скелета» трех соединений показывает, что единственное значимое ($> 0.01 \text{ \AA}$) различие между ними наблюдается для связи C(1)-O(1) в пиранозном цикле (далее d_{pyr}), которая в соединении **11** заметно короче, чем в **10** и **12**. При этом в **10** и **12** связь C(1)-O(2) в ангидроцикле (d_{anhy}) близка к d_{anhy} , а в **11** на 0.01 \AA длиннее. Из рассмотрения резонансной структуры $[\text{Ip-O-C-O} \leftrightarrow \text{O=C...O}]$ следует, что более сильное СВ Ip-O-C-O должно приводить к укорочению связи с более сильным донором и удлинению связи с более сильным акцептором. Было необходимо выяснить, каково среднее различие между этими связями — этот результат позволил бы получить точку отсчета для рассмотрения соединений **10-12**. Согласно данным Кембриджского банка структурных данных (КБСД) для 167 подобных фрагментов, в среднем d_{pyr} на 0.012 \AA короче d_{anhy} . Расчет незамещенного бициклического фрагмента также согласуется с этим результатом. Таким образом, «типичной», т.е. не требующей объяснения, является именно неэквивалентность связей d_{pyr} и d_{anhy} в соединении **11**, составляющая 0.012 \AA , а уравнивание связей в молекулах **10** и **12** нуждается в дополнительном обсуждении.

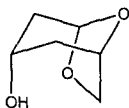
При детальном рассмотрении геометрии молекул **10-12** в кристалле обнаружено, что в соединениях **10** и **12** O-H и N-H группы развернуты «внутри» цикла, а в соединении **11** — «наружу». Хотя соответствующие водородные связи

не могли образовываться из-за невыгодности соответствующих пятичленных водородносвязанных циклов, OH-группы могли взаимодействовать с неподеленными электронными парами атомами кислорода за счет поляризационных эффектов и ослаблять донорную способность ближайшего атома кислорода.

Расчет модельных молекул **10-2ОН** и **10-3ОН**, а именно сканирование изменений энергии и длин связей при провороте OH- групп, подтвердил наше предположение: действительно, сближение OH-группы с атомом кислорода системы O-C-O приводит к резкому ($\Delta d > 0.025 \text{ \AA}$, причем изменения d_{pyr} и d_{anhy} антибатны) перераспределению длин связей в этой системе, независимо от того, образуется при этом водородная связь OH...O (**10-3ОН**) или нет (**10-**



10-2ОН



10-3ОН

2ОН). Сравнение зарядов и энергий атомов для конформеров **10-2ОН** и **10-3ОН** подтвердило, что наблюдаемые изменения в длинах связей обусловлены именно изменениями в силе СВ Ip-O-C-O , которые можно описать как ослабление конкуренции со стороны атома кислорода,

сближенного с OH- группой: удаленный от OH-группы атом кислорода понижал заряд и энергию, что может быть объяснено только усилением СВ с его участием в качестве донора ($\Delta E_{\text{X}}(\text{O}) = -7 \text{ ккал/моль}$). Отдельно стоит отметить, что метод NBO при использовании стандартного анализа матрицы плотности в рамках теории возмущений оказался неудачным выбором для описания изменений в изучаемой системе, так как согласно данному подходу никаких изменений в СВ под влиянием водородных связей не происходило.

Система N-C-Hal [6]

Наиболее сильными из СВ, с которыми можно столкнуться в незаряженной органической молекуле, скорее всего, являются именно СВ Ip-N-C-Hal . Расчеты, проведенные для молекулы хлоро-*N,N*-диметилметанамина в изолированном состоянии, показали, что такому СВ отвечает донирование на атом хлора 0.13 e и удлинение связи C-Cl на 0.148 \AA . Однако изменение энергии атома хлора за счет СВ составило лишь -4.0 ккал/моль , а для атомов азота и углерода оно равнялось -55.9 и 31.5 ккал/моль соответственно. Формально закономерность изменения зарядов и энергий в системе Ip-X-C-Y при этом выполняется, но данный результат говорит о том, что сравнивать силу

различных СВ по изменению энергии атома можно только в случае одинаковой природы сравниваемых атомов. В то же время атом азота в этой системе выигрывает 55.9 ккал/моль — рекордную величину для рассматриваемых нами взаимодействий. Таким образом, несмотря на различия в природе акцепторов СВ мы с успехом можем сравнивать изменения на донорных атомах.

Хотя СВ Ip-N-C-Cl является весьма сильным, ковалентное связывание в такого рода системах в кристалле обычно сохраняется. Логичным следующим шагом после рассмотрении СВ Ip-N-C-Cl был анализ данных для Ip-N-C-I , как предельного по силе (в рамках обычных органических соединений) стереоэлектронного взаимодействия. Однако СВ в последней системе настолько сильно, что всегда приводит к разрыву связи C-I и образованию ионной пары.

С другой стороны, требовалось выяснить, сохраняются ли какие-либо остаточные взаимодействия в подобных ионных парах после формального разрыва связи. В качестве модельных соединений для анализа такого рода соединений были выбраны соли **13-15**. (см. Схему 1, Рисунок 7) В этих солях наблюдаются направленные контакты $\Gamma \dots \pi$, сходные с обнаруженными в ионных жидкостях на основе катиона имидазолия и, следовательно, представляющие дополнительный интерес с точки зрения моделирования этих ионных жидкостей.

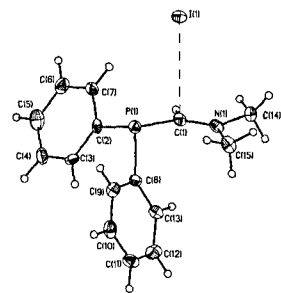


Рисунок 7. Общий вид ионной пары **13** в кристалле

В соединениях **13-15** вектор $\text{C} \dots \text{I}$ практически перпендикулярен плоскости P-C-N , угол между ним и данной плоскостью меняется от 86 до 88° независимо от изменения заместителей при атоме азота и значительного увеличения соответствующего расстояния (Рисунок 7). Нас интересовало, присутствует ли в этой системе остаточное связывание $\text{C} \dots \text{I}$ или это взаимодействие является вынужденным.

Расчет ионных пар **13** и **15** в газовой фазе показал, что суммарная энергия ковалентного связывания катион-анион, оцененная по корреляции Эспинозы-Лекомта, в данных системах остается близкой (~ 10.0 ккал/моль), и в обеих частицах наибольший вклад в нее вносит взаимодействие $\text{C} \dots \text{I}$, но объемные изопропильные заместители при атоме углерода в **15** приводят к удлинению

связи C...I на 0.2 Å и ослаблению ее на 3 ккал/моль за счет реализации дополнительных взаимодействий C-N...O. Последние взаимодействия характеризуются существенно меньшим переносом заряда, чем C...I, что приводит к большему разделению зарядов в ионной паре **15** и формальному усилению СВ Ip-N-C-I на 40 ккал/моль, согласно данным NBO. При этом действительная причина удлинения связи C-I заключается в конкуренции с взаимодействиями C-N...I, что подтверждается и данными расчета кристалла: в твердой фазе энергия взаимодействия C...I снижается до 1.5 ккал/моль и оказывается сопоставимой с одиночным C-N...I, что приводит к дальнейшему уменьшению переноса заряда, хотя суммарная энергия взаимодействия катион-анион повышается до 12 ккал/моль. Стоит отметить, что, согласно расчету кристалла, взаимодействие C...I не исчезает даже при $d_{C...I} = 3.927$ Å, что невозможно было бы предположить исходя из геометрических соображений. Таким образом, подход на основе теории «Атомы в молекулах» оказался пригоден для количественного описания взаимодействия в системе N-C-I в широком диапазоне энергий и в различных фазах, в то время как метод NBO продемонстрировал результаты, буквальная интерпретация которых могла бы привести к неверным выводам даже на качественном уровне.

Взаимодействия с участием «банановых» связей [4]

Поскольку атом галогена — сильный акцептор СВ, он может участвовать во взаимодействиях и с достаточно необычными донорами электронной плотности. Интересным примером такого рода являются СВ, в которых донором электронной плотности выступает не неподеленная пара, а «банановая связь» трехчленного цикла. Поведение такого рода было обнаружено в 1-арил-2-нитро-3-трихлорметил-азиридинах **16-20**, где Ag представляет собой *n*-метил-, *n*-хлор-, *n*-бром-, *m*-нитрофенил- и α -нафтил соответственно (см. Схему 1).

В расчете изолированной молекулы данное СВ привело к увеличению длин связей C-Cl, антиперипланарных связям C-N и C-C азиридинового цикла, и понижению зарядов соответствующих атомов хлора на 0.02 e. В кристалле результатом СВ оказалась фиксация разворота CCl₃-группы относительно азиридинового фрагмента в пяти независимых соединениях оптимальным образом для реализации этих СВ: так, торсионный угол N-C-C-Cl изменялся в узком диапазоне 31.6-43.2°, что отвечало антиперипланарной ориентации двух других связей C-Cl связям C-C и C-N. В то же время, угол разворота

нитрогруппы относительно азиридинового кольца изменялся в широких пределах (40-120°) под влиянием стерических факторов и межмолекулярных взаимодействий. Также учет СВ «банановая связь»-C-Cl позволил объяснить неравенство длин связей C-Cl в группе CCl₃ в изучаемых соединениях, которое было обусловлено сочетанием эффектов этого СВ и межмолекулярных взаимодействий Cl...NO₂ (Рисунок 8).

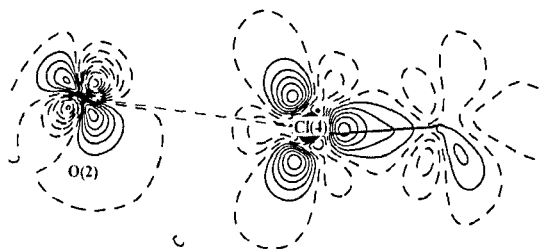


Рисунок 8. Распределение деформационной электронной плотности в области O...Cl контакта в кристалле 17

Система O—P—O [2]

В завершение рассмотрения примеров стереоэлектронных взаимодействий с одноатомными акцепторами СВ хотелось бы изучить СВ, в которых «промежуточным» атомом выступает не атом углерода, а фосфор. Пример с участием в СВ последнего мы наблюдали в тристиофосфатном производном глюкозы **21** (см. Схему 1)

Различный разворот диоксантиофосфатных заместителей углеводного кольца относительно связей C-O привел к тому, что в двух из них одинарная связь P-O с углеводным атомом кислорода оказалась на 0.025(4) Å длиннее, чем в третьем, в котором могли реализовываться стереоэлектронные взаимодействия Ip-O-P-O с участием атома кислорода этой связи в качестве донора.

Для проверки предположения, что наблюдаемые различия в длинах связей вызваны именно СВ Ip-O-P-O, был проведен расчет двух конформеров триметилтиофосфата, отвечающих наблюдаемым в кристалле конформациям диоксантиофосфатных заместителей (Рисунок 9). При сравнении этих конформеров энергия донорного атома кислорода понижается на 8.4 ккал/моль, что согласуется с предположением о формировании данного СВ, но Δq(O) при этом положительна (0.016 e), а изменение заряда атома фосфора составляет -0.002 e. По всей видимости, различие в характере

перераспределения заряда в системах $lp-X-C-Y$ и $lp-X-P-Y$ обусловлено различиями в электроотрицательности фосфора и углерода, но закономерности в изменении энергий остаются в силе — как и в ряде ранее рассмотренных систем, наибольший выигрыш в энергии достигается для донорного атома.

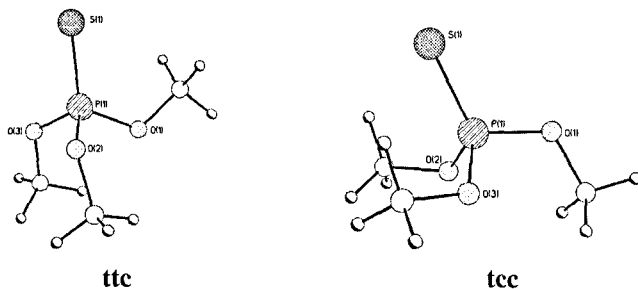


Рисунок 9. Расчетные геометрии конформеров **ttc** и **tcc** модельного триметилтиофосфата

Глава 3. Многоатомные акцепторы стереоэлектронных взаимодействий

Азидогруппа

В качестве первого объекта для изучения влияния СВ на многоатомные группы выбрана молекула 1,4-бис(азидометил)пиперазина **22** (см. Схему 1). Это соединение представляло интерес, поскольку в нем мог реализовываться только один тип сильных СВ, а именно взаимодействие $lp-N-C-N_3$. Анализ КБСД показал, что наблюдаемое в результате СВ удлинение связи $C-N_3$ является рекордным для данной системы. Также на примере этой молекулы было удобно изучать влияние СВ на азидогруппу, так как требуемое сравнение топологически эквивалентных атомов можно было провести внутри молекулы, развернув одну из двух азидогрупп невыгодным для образования СВ образом. Выяснилось, что перераспределение зарядов атомов в азидогруппе подчиняется неожиданной зависимости: непосредственно связанный с атомом углерода атом азота «отдает» электронную плотность (0.004 е), а наибольший отрицательный заряд приобретает концевой атом азота. В то же время азидогруппа в целом понижает свой заряд на 0.02 е. Подобное перераспределение электронной плотности в молекуле может быть объяснено только при рассмотрении азидогруппы как единого целого, что невозможно осуществить в рамках подхода NBO, так как этот метод локализует СВ на конкретной связи $C-N_3$ и не позволяет учесть эффекты делокализации. В свою очередь, с точки зрения

теории «Атомы в молекулах» образование СВ $Ip-N-C-N_3$ может быть описано как не прошедший до конца процесс гетеролитического разрыва связи $C-N_3$. Действительно, в данном процессе, который требует переноса на азидогруппу дополнительных 0.6 е, изменение зарядов и длин связей во фрагменте N_3 оказывается сонаправленным с обнаруженным нами при образовании СВ. Данный результат очень ценен для рассмотрения СВ с участием функциональных групп, так как он сразу предоставляет рабочую модель для описания изменений зарядов и длин связей в более сложных системах.

Триазолильный фрагмент

Для проверки применимости полученной модели была, в частности, рассмотрена более сложная молекула N-бензил-N,N-бис[4,5-бис(метоксикарбонил)-2H-1,2,3-триазол-2-ил]амина **23**, в которой в качестве акцептора выступал 4,5-бис(метоксикарбонил)-2H-1,2,3-триазол-2-ил (Tz) (см. Схему 1). Изучение СВ в исходной молекуле было затруднено, так как из-за особенностей кристаллической упаковки триазолильные фрагменты оказались неэквивалентны: связь C-Tz с группой Tz, атом N(2) которой, непосредственно связанный с группой CH_2 , участвовал в двух направленных контактах N- $Ip...л$ и O- $Ip...л$, была удлинена на 0.015(4) Å по сравнению с топологически эквивалентной связью C-Tz'. Тем не менее, расчет модельной молекулы Me_2N-CH_2-Tz позволил выделить ключевые особенности перераспределения заряда в группе Tz под влиянием СВ: так же, как и в азидогруппе, перераспределение заряда в Tz симбатно таковому при гетеролитическом разрыве связи C-Tz. Суммарный приток заряда на группу Tz составляет 0.016 е и распределяется в первую очередь по атомам N(1) и N(3) триазольного цикла. При этом заряд атома N(2), который с точки зрения метода NBO выступает в роли акцептора СВ, в действительности повышается, что, в свою очередь, должно усиливать его акцепторную способность с точки зрения участия в других взаимодействиях. Таким образом, участие в O...л и N...л взаимодействиях, где в качестве электрофила выступает N(2), должно способствовать усилению СВ $Ip-N-C-Tz$, что мы и наблюдаем в кристалле **23**.

Цианогруппа

Поведение цианогруппы при возникновении СВ $Ip-N-C-CN$ рассматривалось в данной работе на примере ряда соединений с общим

структурным элементом цианометиламина (**24**, **25**, **26**) (см. Схему 1). Во всех исследованных соединениях реализовывалось значительное количество СВ $lp-N-C-CN$, хотя в соединении **25** конкуренция с СВ $lp-N-C-N$ привела к наличию двух СВ $lp-N-C-N$ вместо одного $lp-N-C-CN$. Для соединений **24-26** были проведены прецизионные рентгенодифракционные исследования с последующим топологическим анализом $\rho(\mathbf{r})$. Различия в зарядах цианогрупп изучаемых соединений оказались весьма велики, что объяснялось участием последних в различном количестве межмолекулярных контактов $C-H\dots N$. В то же время, на заряд аминного атома азота пространственные контакты практически не оказали влияния, что позволило сравнивать заряды этих атомов в соединениях **24-26** напрямую: так, средний заряд аминных атомов азота возрастает при переходе от соединения **25** ($-0.72 e$) к соединению **24** ($-0.80 e$) и далее к соединению **26** ($-0.83 e$), что может быть объяснено в терминах стереоэлектронных взаимодействий: атомы азота в соединении **25** участвуют в одном СВ $lp-N-C-CN$, в соединении **24** — в двух, а в соединении **26** — в трех. При расчете в изолированном состоянии перераспределение заряда в цианогруппе отвечает тенденциям, наблюдаемым при гетеролитическом разрыве связи $C-CN$, а в целом цианогруппа приобретает $0.03 e$.

Экспериментальная часть

26 рентгенодифракционных экспериментов, 7 из которых прецизионные, выполнены с использованием приборного парка Лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН на автоматических CCD дифрактометрах SMART 1000 при температуре 120 К и SMART APEX при температуре 100 К ($Mo\ K\alpha$ излучение). Все структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F^2_{hkl} с анизотропными тепловыми параметрами для неводородных атомов. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELXTL PLUS 5.1. Основные параметры проведенных рентгенодифракционных исследований приведены в Таблице 1. Мультипольное уточнение рентгенодифракционных данных проводили в рамках модели Хансена-Коппенса по комплексу программ XD2006, топологический анализ экспериментальной $\rho(\mathbf{r})$ — по программе WinXPRO. Все квантовохимические расчеты молекул в газовой фазе производились с помощью программного пакета Gaussian 03 или PC GAMESS. При расчете предпочитался уровень теории MP2/6-311G**//MP2/6-311G** и выше, за исключением тех случаев,

когда аппаратные ресурсы ограничивали возможность применения данного метода. Для крупных молекул, а также для анализа методом NBO использовались данные V3LYP/6-311G*//V3LYP/6-311G*. Топологический анализ волновой функции проводился с помощью программы MORPHY98 для конформеров соединения **1** и с помощью комплекса программ AIMAll во всех остальных случаях. Расчет кристаллов **13** и **15** проведен с помощью программы VASP (PBE, cutoff=400 eV), топологический анализ расчетной электронной плотности в кристалле проводился программой AIM (часть пакета AVINUT). Для визуализации молекулярных графов использовалась программа AIM2000.

Таблица 1. Основные параметры рентгенодифракционных экспериментов и уточнения кристаллических структур для соединений **1-26**.

№	Брутто-формула	T, K	Пространственная группа	Z (Z')	$2\theta_{\max}$, °	N (R_{int})	R_1 ($I < 2\sigma$)
1	C ₄ H ₈ N ₂ S ₂	100	C2/c	4 (0.5)	105	3560 (0.0236)	0.0190
2	C ₅ H ₁₀ N ₂ S ₂	100	C2/c	4 (0.5)	100	3584 (0.0203)	0.0349
3	C ₈ H ₁₆ N ₂ S ₄	100	P-1	2	100	16128 (0.0284)	0.0218
4	C ₉ H ₁₀ BrNS ₂	120	P-1	2	59	2784 (0.0221)	0.0332
5	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ S	100	P2 ₁ /c	4	58	3449 (0.0302)	0.0352
6	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ S	100	P2 ₁ /n	4	56	3586 (0.0873)	0.0438
7	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ S ₂	100	P2 ₁ /c	4	54	3271 (0.1371)	0.0549
8	C ₅ H ₁₂ BrNOS ₂	100	P-1	2	60	2638 (0.0215)	0.0214
9	C ₅ H ₁₂ ClNOS ₂	100	P-1	2	60	2512 (0.0141)	0.0297
10	C ₈ H ₉ F ₄ NO ₄	120	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	58	1535 (0.0387)	0.0409
11	C ₁₃ H ₁₅ FO ₆ S	120	P2 ₁	2	58	3460 (0.0207)	0.0390
12	C ₁₀ H ₁₅ NO ₆	120	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	60	1852 (0.0276)	0.0380
13	C ₁₅ H ₁₇ INP	100	P2 ₁ /c	4	58	4162 (0.0717)	0.0474
14	C ₁₇ H ₂₁ INP	100	P2 ₁ /n	4	56	4078 (0.0554)	0.0415
15	C ₁₉ H ₂₅ INP	100	P2 ₁ /n	4	58	5043 (0.0564)	0.0386
16	C ₁₀ H ₉ Cl ₃ N ₂ O ₂	100	Pna2 ₁	4	54	2840 (0.0996)	0.0594
17	C ₉ H ₆ Cl ₄ N ₂ O ₂	100	Pna2 ₁	4	110	15539 (0.0257)	0.0269
18	C ₉ H ₆ BrCl ₃ N ₂ O ₂	100	Pna2 ₁	4	60	3583 (0.0250)	0.0204
19	C ₉ H ₆ Cl ₃ N ₃ O ₄	100	P-1	2	65	4555 (0.0329)	0.0286
20	C ₁₃ H ₉ Cl ₃ N ₂ O ₂	100	P2 ₁ /n	12 (3)	58	11146 (0.0352)	0.0338
21	C ₁₅ H ₂₇ O ₁₁ P ₃ S ₃	100	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	60	6836 (0.0527)	0.0458
22	C ₆ H ₁₂ N ₈	100	P2 ₁ /n	2	58	1220 (0.0254)	0.0306
23	C ₂₁ H ₂₃ N ₇ O ₈	120	P2 ₁ /n	4	59	6361 (0.0584)	0.0465
24	C ₉ H ₁₀ N ₆	100	P2 ₁ /n	4	105	12143 (0.0280)	0.0398
25	C ₉ H ₁₂ N ₆	100	P2 ₁ /n	4	100	10882 (0.0437)	0.0463
26	C ₆ H ₆ N ₄	100	Pnma	4 (0.5)	100	3604 (0.0488)	0.0405

Результаты и выводы

— Разработан новый подход к интерпретации и анализу стереоэлектронных взаимодействий, основанный на анализе функции полной электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. Продемонстрирована возможность интерпретации с его помощью взаимодействий для широкого круга соединений на основе как прецизионных рентгенодифракционных исследований (7 экспериментов), так и расчетных данных (для 11 различных типов соединений). Для всех изученных систем также рассматривались результаты анализа методом NBO, стандартного для описания стереоэлектронных взаимодействий. При этом сопоставление данных для систем, включающих фрагменты O-C-O, N-C-I и N-C-FG (где $FG=N_3$, $C\equiv N$ и 2-триазолил), с данными метода NBO показало, что последний не всегда дает корректное описание наблюдаемых изменений в молекулярной геометрии.

— Впервые показано, что результаты расчета энергий атомов на основании экспериментальных данных с использованием приближения Киржница для определения локальной плотности кинетической энергии достаточно точны, чтобы с их помощью анализировать изменение энергии в рамках одной молекулы для оценки внутримолекулярных взаимодействий.

— Выявлено, что на стереоэлектронные взаимодействия в системе N-N-C оказывает значительное влияние отталкивание неподеленных пар атомов азота, которое не проявляется в рамках метода NBO.

— Впервые продемонстрировано, что в системах для фрагментов $Ip-N-C-FG$ (где $FG=N_3$, $C\equiv N$ и 2-триазолил) стереоэлектронное взаимодействие может не приводить к понижению заряда на атоме акцепторной группы FG, ближайшем к N-C связи. Показано, что в целом характер перераспределения заряда приводит к повышению вклада анионной резонансной формы (FG⁻), что согласуется с геометрическими данными, но не может быть рассмотрено методом NBO.

— Впервые рассмотрено неклассическое СВ «банановая связь» — C-C1 и доказана его значимость в соединениях, содержащих трихлорметил-азиридиновый фрагмент.

— Показано, что остаточные взаимодействия C...I в ионных парах N-C...I сохраняются даже на расстояниях, значительно превышающих сумму ван-дер-Ваальсовых радиусов.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. I.S. Bushmarinov, M.Yu. Antipin, V.R. Akhmetova, G.R. Nadyrgulova, K.A. Lyssenko, «Stereolectronic effects in N-C-S and N-N-C systems: experimental and ab initio AIM study», *Journal of Physical Chemistry A*, **2008**, 112 (22), 5017–5023
2. Н.М. Пугашова, А.М. Коротеев, И.С. Бушмаринов, К.А. Лысенко, Е.Н. Андриутзе, М.П. Коротеев, Э. Е. Нифантьев, «Трифосфорилированные эфиры симметричных и несимметричных триолов», *Журнал Общей Химии*, **2008**, 78(5), 741–749
3. Ivan S. Bushmarinov, Mikhail Yu. Antipin, Vnira R. Akhmetova, Guzel R. Nadyrgulova, Konstantin A. Lyssenko, «The Ip–S–C–NH⁺ stereolectronic interaction and effect of hydrogen bonding on it» *Mendeleev Communications*, **2009**, 19(1), 14-16
4. В.М. Берестовицкая, С.В. Макаренко, И.С. Бушмаринов, К.А. Лысенко, А.С. Смирнов, Е.В.Стукань, «1-Арил-2-нитро-3-трихлорметилазиридины: синтез и строение», *Известия АН Серия Химическая*, **2009**, 5, 998
5. И.С. Бушмаринов, К.А. Лысенко, М.Ю. Антипин, «Энергия атомов в теории "Атомов в молекулах" и ее использование для решения химических задач», *Успехи Химии*, **2009**, 78(4), 307 (2009)
6. I.S. Bushmarinov, V.P. Morgaliuk, A.A. Korlyukov, M. Antipin, E.E. Nifant'ev, K.A. Lyssenko, "The relative strength and role in crystal packing of I...π and CH...I- interactions in iminium salts", *CrystEngComm*, **2010**, 12, 186-191.
7. И.С. Бушмаринов, К.А. Лысенко, «Изучение стереоэлектронных взаимодействий в органических соединениях при помощи анализа экспериментального распределения электронной плотности», *V Национальная кристаллохимическая конференция*, Казань, **2009**

Заказ № 144-а/04/10 Подписано в печать 27.04.2010 Тираж 120 экз. Усл. п.л. 1,2



ООО "Цифровичок", тел. (495) 649-83-30
www.cfr.ru ; e-mail: info@cfr.ru