

ИНДЕКСЫ ПОРЯДКОВ СВЯЗЕЙ В КОМПЛЕКСАХ АЛЛИЛТИО(ОКСИ)ХИНОЛИНОВ С ЙОДОМ

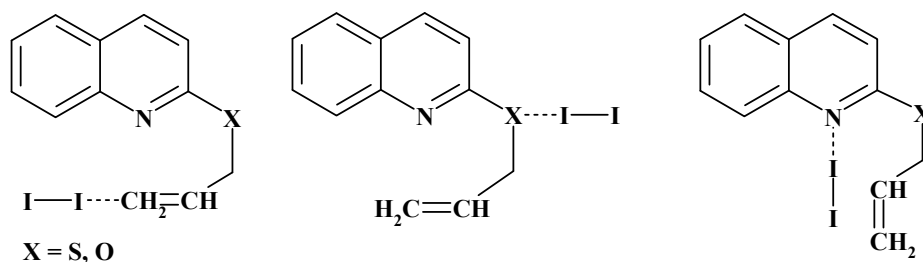
И.Д. Юшина, Е.В. Барташевич, Д.Г. Ким

Выполнен анализ изменений индексов порядков ковалентных связей, происходящих в замещенных хинолиновых системах при их участии в образовании комплексов с переносом заряда с молекулярным йодом. Вычислены индексы порядков галогенных связей $D \cdots I$, ($D = N, O, S, C$), формируемых электронодонорными центрами аллилзамещенных тию(окси)хинолинов. Квантово-химические расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности, оценка электронных характеристик произведена на основе теории QТАИМ.

Ключевые слова: тию(окси)хинолины, йод, индексы порядков связей, галогенные связи, комплекс с переносом заряда.

Введение

Известно, что тию(окси)хинолины, замещенные в положение 2 и 8, активно вступают в реакцию йодциклизации с избытком йода, образуя полийодиды циклических производных [1, 2]. Протеканию такой реакции в растворах может предшествовать динамическое образование комплексов с переносом заряда с молекулярным йодом, формируемых электронодонорными центрами аллилзамещенных тию(окси)хинолинов. Такие комплексы могут выступать как интермедиаты в реакции циклизации, а молекулярный йод в них связан посредством образования галогенной связи [3] $D \cdots I-I$, где $D = N, O, S, C$ – центры, выступающие донором электронов. Электронная структура таких интермедиатов может служить полезным источником химической информации, объясняющей предпочтительность направлений реакции йодциклизации и позволяющей прогнозировать условия (подбор растворителя, введение новых заместителей) для эффективного синтеза новых соединений:



Одной из информативных электронных характеристик химической связи, позволяющей апостериори оценивать направление атаки реагентов [4], являются индексы порядков связей, предложенные Чиословски – Миксоном [5]. Их вычисление опирается на данные об электронной плотности и базируется на представлениях теории QТАИМ [6, 7]. Полезность оценки данных величин для ковалентных и водородных связей продемонстрирована в работах [8, 9].

Влияние образования комплекса с переносом заряда на изменения в электронной структуре аллилзамещенных тию(окси)хинолинов до сих пор не были изучены. Основная цель данной работы – установить, является ли значимым изменение индексов порядков ковалентных связей в замещенных хинолиновых системах при их участии в образовании комплексов с I_2 . Поставлены следующие задачи: установить, какие ковалентные связи претерпевают значимое изменение, сравнить изменения индексов порядков ковалентных связей при комплексообразовании по различным донорным центрам; оценить влияние конформационных эффектов, рассчитать индексы галогенных связей.

Экспериментальная часть

Структура молекулярных комплексов с йодом уточнялась на основе неэмпирических квантово-химических расчетов. Локализация равновесной геометрии комплексов и расчет волновых функций выполнялись методом Кона – Шэма с использованием функционала B3LYP и базисного набора 6-311G* в программе Firefly [10]. В ходе процедуры оптимизации осуществлялся контроль отсутствия мнимых частот в получаемых структурах, отвечающих стационарным точкам.

Расчет порядков связей проводился по методу Числовски – Миксона [5]. В этом подходе для каждого атома вычислялись элементы матрицы перекрывания:

$$\langle \varphi_i | \varphi_k \rangle_A = \int_{\Omega_A} \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1)$$

где φ_i – локализованные молекулярные орбитали, определенные из принципа их максимальной электронной заселенности. Для каждого атома A интегрирование велось по атомным бассейнам Ω_A , ограниченным поверхностью нулевого потока вектора градиента электронной плотности. Для рассматриваемой пары атомов A и B вычислялись и суммировались произведения соответствующих диагональных элементов матрицы атомных перекрываний с учетом заселенности соответствующих локализованных орбиталей атомов A и B , которая принималась равной двум:

$$n_{CM} = \sum_i n_i^2 \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle_A \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle_B. \quad (2)$$

Сравнение изменений значений индексов порядков ковалентных связей в комплексе (n_{CM}^{com}) с таковыми в изолированных молекулах аллилтио(окси)хинолинов (n_{CM}) осуществлялось посредством величины Δn_{CM} :

$$\Delta n_{CM} = (n_{CM}^{com} - n_{CM}) / n_{CM}^{com} \cdot 100 \%. \quad (3)$$

Обсуждение результатов

Если из величин порядков ковалентных связей в комплексе (n_{CM}^{com}) вычесть порядки связей в изолированной молекуле замещенной хинолиновой системы (n_{CM}), наблюдается преимущественно отрицательный суммарный эффект: $\sum_i (n_{CM}^{com} - n_{CM}) < 0$. Таким образом, большинство порядков ковалентных связей при комплексообразовании понижается.

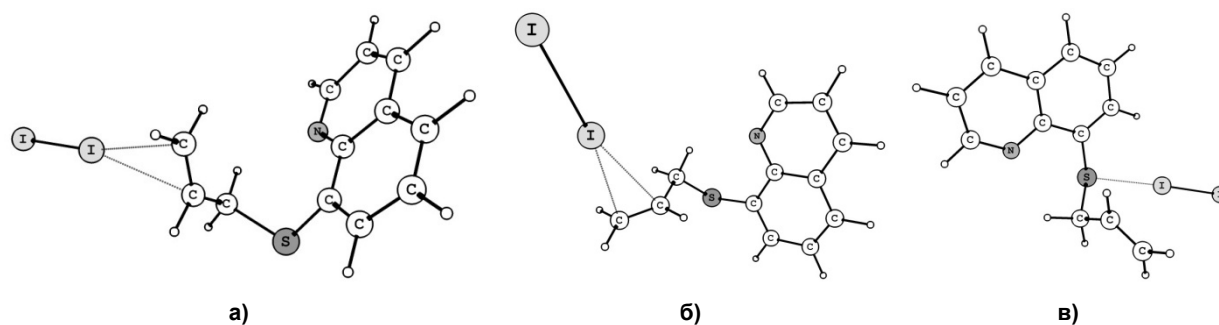
В таблице представлены сравнительные значения средних изменений индексов порядков связей при комплексообразовании по различным центрам. Были рассчитаны Δn_{CM}^* и Δn_{CM}^0 , полученные путем усреднения величин Δn_{CM} по структурам, в которых в одном случае один из атомов рассматриваемой ковалентной связи участвует в галогенной связи (Δn_{CM}^*), а в другом – нет (Δn_{CM}^0). Если атомы участвуют в комплексообразовании, то порядок образуемой ими связи существенно падает, а если связь находится далеко от взаимодействующих центров, то изменение ее порядка пренебрежимо мало. В таблице также приведены средние значения индексов порядков галогенных связей с йодом, рассчитанные в рамках того же подхода.

Средние значения индексов порядков связей и их изменение при комплексообразовании

Тип связи	n_{CM}	Тип связи	n_{CM}	$\Delta n_{CM}^*, \%$	$\Delta n_{CM}^0, \%$
C...I	0,15	C=C	1,72	–5,44	–0,89
N...I	0,21	C–N	1,28	–2,50	–0,01
O...I	0,16	C–O	0,86	–2,43	0,07
S...I	0,35	C–S	1,07	–3,39	–0,03

Определенный эффект в изменении порядков связей испытывают аллильные заместители. Если комплекс образован с участием атома углерода двойной связи, её порядок связи значительно падает (не меньше, чем на 5 %), но если комплекс образован, например, по атому кислорода или серы, то порядок двойной связи C=C в комплексе понижается незначительно. Такой эффект согласуется с высокой вероятностью образования дополнительной галогенной связи по углероду аллильной группы в условиях избытка йода.

Для оценки влияния конформационных эффектов на порядки связи при комплексообразовании были выбраны два конформера 8-аллилтиохинолина в комплексе с йодом, в которых реакционные центры йодциклизации были максимально сближены в одной структуре и удалены в другой (см. рисунок).



Структуры комплексов 8-аллилтиохинолина с молекулярным йодом, отличающиеся конформациями аллильных групп (а, б) и комплекс со связью S...I (в)

Индексы порядков соответствующих связей в двух конформерах 8-аллилтиохинолина до комплексообразования практически не отличаются друг от друга. Различие в суммарном изменении индексов порядков одинаковых связей в комплексах для разных конформеров составляет 0,32 %. В то время как различие, вызванное комплексообразованием по разным донорным центрам (S...I и C=C...I), составляет всегда более 1,0 %. С учетом того, что сравнение производилось для изоэлектронных структур, изменение порядков связей, вызванное комплексообразованием, является более значимым, чем изменение, связанное с конформационными эффектами.

Выводы

Индексы порядков ковалентных связей аллилзамещенных тио(окси)хинолинов претерпевают малые, но значимые изменения в долях от собственной величины при формировании комплексов с переносом заряда с молекулярным йодом.

Непосредственное вовлечение атома-донора в галогенную связь с йодом всегда приводит к значимо большим изменениям порядков ковалентных связей с его участием.

Литература

1. Ким, Д.Г. Галогенциклизация 8-аллилтиохинолина / Д.Г. Ким // Химия гетероцикл. соединений. – 1997. – № 8. – С. 1133–1135.
2. Ким, Д.Г. Синтез и галогенциклизация 2-алкенилтиохинолинов / Д.Г. Ким // Химия гетероцикл. соединений. – 2008. – № 11. – С. 1664–1668.
3. Metrangolo, P. Halogen bonding and other noncovalent interactions involving halogens: a terminology issue / P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati // CrystEngComm. – 2006. – Vol. 8. – P. 946–947.
4. Майер, И. Избранные главы квантовой химии / И. Майер. – М.: Бином. – 2006. – 384 с.
5. Cioslowski, J. Covalent bond orders in the topological theory of atoms in molecules / J. Cioslowski, S.T. Mixon // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – Vol. 113. – P. 4142–4145.
6. Бейдер, Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория / Р. Бейдер. – М.: Мир. – 2001. – 532 с.
7. Цирельсон, В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В.Г. Цирельсон. – М.: Бином. – 2010. – 496 с.
8. Determination of the Covalent Bond Orders and Atomic Valence Indices using Topological Features of the Experimental Electron Density / V.G. Tsirelson, E.V. Bartashevich, A.I. Stash, V.A. Potemkin // Acta crystallographica. – 2007. – Vol. B63. – P. 142.
9. QTAIME study of the X–H/H...O bond order indices (X = O, N, C) in molecular systems / E.V. Bartashevich, D.K. Nikulov, M.V. Vener, V.G. Tsirelson // Computational and Theoretical Chemistry. – Vol. 973, iss. 1–3. – 15 Oct. 2011. – P. 33–39.
10. Granovsky, A. Firefly 7.1.G. – [www.http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)

Поступила в редакцию 3 июля 2012 г.

BOND ORDERS INDEXES IN ALLYLTHIO(OXY)QUINOLINE COMPLEXES WITH IODINE

An analysis of bond orders indexes changes in substituted quinoline systems during formation of charge transfer complexes with iodine was performed. Bond orders for Halogen bonding D...I, (D = N, O, S, C) between electron-donor centers in allyl-substituted thio(oxy)quinolines and iodine were calculated. Quantum-chemical calculations with Density Functional Theory were carried out; electron density characteristics were estimated with QTAIM theory.

Key words: thio(oxy)quinoline derivative, iodine, bond orders indexes, Halogen bonding, charge transfer complexes.

Yushina Irina Dmitrievna – Postgraduate Student, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia, 454080.

Юшина Ирина Дмитриевна – аспирант, кафедра экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет. Россия, 454080, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: idu-xda@mail.ru

Bartashevich Ekaterina Vladimirovna – PhD, Associate Professor, Organic Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia, 454080.

Барташевич Екатерина Владимировна – кандидат химических наук, доцент, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. Россия, 454080, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: kbartash@yandex.ru

Kim Dmitriy Gymnanovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of Organic Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia, 454080.

Ким Дмитрий Гымнанович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии, Южно-Уральский государственный университет. Россия, 454080, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: kim_dg48@mail.ru