

нарушении сопряжения в системе и выходе из плоскости тиено[2,3-b]пиридина по крайней мере одного из гетероциклов в продуктах 5.

Структура синтезированных соединений подтверждена данными ИК, ЯМР ^1H спектроскопии и масс-спектрометрии.

1. Abdel-Rahman, A. E.; Bakhite, E. A.; Al-Taifi, E. A. // *Pharmazie*. – 2003. – V. 58. – N. 6. – P. 372-377.

2. Е. А. Кайгородова, В.К. Василин, В.И. Терехов, Л.В. Муртазаева, Г.Д. Крапивин // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. - 2002. - С. 62-63.

3. Кайгородова Е. А., Василин В.К., Липунов М.М., Ненько Н.И., Крапивин Г.Д., Исакова Л.И., Стрелков В.Д.– Приоритет 04.08.2003.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ВЗАИМОСВЯЗЬ КВАНТОВО-ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ С ДАННЫМИ ЯМР ^{19}F

Шманина Е.А., Барташевич Е.В.⁽¹⁾

Челябинский государственный университет
454080, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

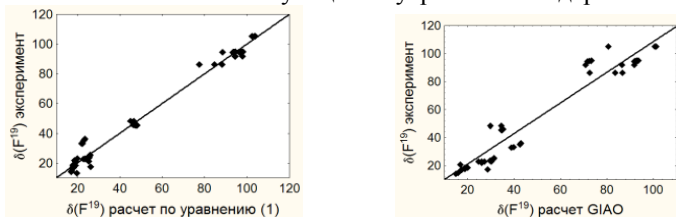
⁽¹⁾Южно-Уральский государственный университет
454080, г. Челябинск, ул. Ленина, д. 76

Интерес к перфторированным ароматическим соединениям обусловлен нетривиальными особенностями их электронной структуры, богатством структурных типов, высокой и разнообразной реакционной способностью, перспективами их использования в дизайне и синтезе молекулярных проводников и магнетиков, инженерии кристаллов.

Важная задача для исследователей – поиск количественной взаимосвязи «структура – свойство», например, величин химических сдвигов на ядрах ^{19}F для перфторированных органических соединений с квантово-топологическими характеристиками электронной плотности в этих структурах. Установление подобных количественных взаимосвязей способствует прогнозированию свойств и строения новых соединений.

Объектами данного исследования явились полифторированные диазафлуорены и енаминоиминоинданы: 4-трифторметил-2-фенил-, 4-трифторметил-2-пентафторфенил-, 4-трифторметил-2-(гептафтор-4-метилфенил)-, 2-метил-4-трифторметил-, 2,4-бис(трифторметил)-5,6,7,8,9-гексафтор-1,3-диазафлуорены, N-(3-трифторацетилгексафторинден-2-ил)-бензоиламид, 3-(1-амино-2,2,2-трифторэтилиден)-2-метилимино-1,1,4,5,6,7-гексафториндан [1].

В первом подходе проведены расчеты химических сдвигов ядер ^{19}F с применением калибровочно-инвариантных атомных орбиталей (GIAO) в базисном наборе DFT B3LYP/6-31G(d, p), с предварительной оптимизацией геометрии молекул в том же базисном наборе. Проведено сопоставление расчетных и экспериментальных значений химических сдвигов относительно соответствующих внутренних стандартов.



Во втором подходе нами сопоставлены расчетные характеристики свойств электронной плотности (ЭП) в атомных бассейнах фтора и в критических точках связей C-F групп CF_3 , CF_2 , $\text{C}_{\text{Ar}}\text{F}$ (полученные на основе квантово-топологического анализа электронной плотности согласно теории AIM Р. Бейдера) с химическими сдвигами $\delta(^{19}\text{F}$, м.д.).

Коэффициент корреляции экспериментальных и вычисленных значений $\delta(^{19}\text{F})$ по уравнению (1) составляет 0.990.

$$\delta = 4833.2 - 536.5 \cdot \lambda_2 - 535.2 \cdot G(\Gamma_{\text{бcp}}) + 499.0 \cdot N_{\text{F}} \quad (1),$$

где λ_2 – второе собственное число гессиана ЭП, $G(\Gamma_{\text{бcp}})$ – плотность кинетической энергии в критической точке связи C-F, N_{F} – число электронов в атомном бассейне атома фтора.

Теоретические расчеты по методу градиентно-инвариантных атомных орбиталей (GIAO) и по эмпирическому уравнению, построенному на квантово-топологических характеристиках согласуются с экспериментом при оценке химических сдвигов ЯМР ^{19}F , что подтверждено высокими значениями коэффициентов корреляции, причем второй подход точнее рассчитывает химические сдвиги для фторов трифторметильных групп.

1. Карпов В. М., Платонов В.Е., Чуйков И. П., Рыбалова Т. В., Га-тилов Ю. В. Синтез молекулярная и кристаллическая структура 3-(1-амино-2,2,2-трифторэтилиден)-2-имино-1,1,4,5,6,7-гексафториндана и его N-метил и N,N'-диметилпроизводных // Журнал структурной химии. 2006. №47(3). с. 532-539.