

II-33

ВЛИЯНИЕ ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ НА ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА БЕНЗОБИСТИАДИАЗОЛОВ

Е. О. Левина¹, Е. В. Барташевич¹, О. А. Ракитин^{1,2}, В. Г. Цирельсон^{1,3}¹Южно-Уральский государственный университет,

454080, Россия, г. Челябинск, просп. Ленина, 76;

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского, Ленинский пр., 47, Москва, 119991;³Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,

125047, Москва, Мусская площадь, 9

E-mail: levina.eo@phystech.edu

Изучены особенности электронного распределения 2λ4δ2-бензо[1,2-с:4,5-с']бис[1,2,5]тиадиазолов, содержащих неклассическое 1,2,5-тиадиазольное кольцо, и 2λ4δ2-бензо[1,2-д:4,5-д']бис[1,2,3]тиадиазолов, являющихся сильными электроноакцепторными единицами¹. Расчеты методом Кона – Шэма (PBE0/aug-cc-pVTZ) указывают, что бензобис-1,2,5-тиадиазолы характеризуются лучшими электроноакцепторными свойствами по сравнению со своими аналогами, содержащими 1,2,3-тиадиазольное кольцо ($\Delta\epsilon(\text{LUMO}) \sim 0.8$ эВ). Анализ распределения функции Фукуи $f^+(\mathbf{r}) = \rho_{N+1}(\mathbf{r}) - \rho_N(\mathbf{r})$ показал, что снижение электроноакцепторных свойств бензобис-1,2,3-тиадиазолов связано с отсутствием электрофильных сайтов над и под плоскостью гетероциклического кольца в области атомов S, характерных для бензобис-1,2,5-тиадиазолов. Такие различия обусловлены отличием в локализации электронных пар данных атомов: бензобис-1,2,3-тиадиазолы имеют нетипично объемный домен, соответствующий электронным парам атома S, тогда как в их 1,2,5-тиадиазольных аналогах неподеленные пары этого атома образуют единые домены, в значительной степени лежащие вблизи плоскости молекулы (рис. 1). Дальнейший анализ распределения фермионного потенциала² совместно с индексами делокализации позволил установить, что нетипичное электронное распределение атома S в бензобис-1,2,5-тиадиазолах связано с выраженной неоднородностью электронной делокализации в бензольном кольце этих соединений.

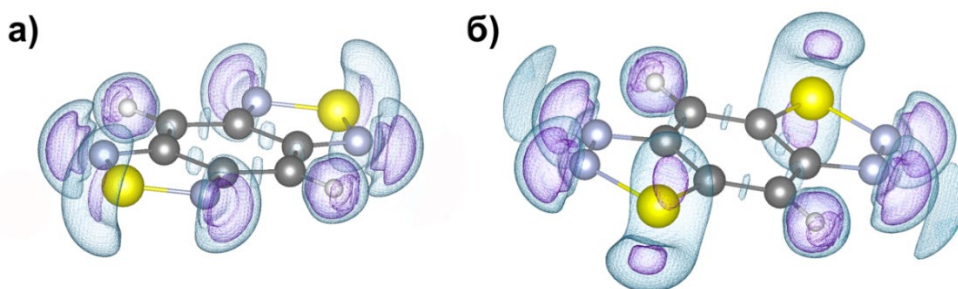


Рисунок 1. Отрицательные значения фермионного потенциала², демонстрирующие локализацию неподеленных пар атомов гетероциклического кольца в (а) бензобис-1,2,5- и (б) 1,2,3-тиадиазолах (изоповерхность 0,1 а.е. отмечена голубым, 0,2 а.е. – фиолетовым).

Библиографический список

1. Chmovzh T. N., Rakitin O. A. Benzobischalcogenadiazoles: Synthesis and applications (microreview) // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2022. – V. 58. – P. 307-309.
2. Levina E. O., Khrenova M. G., Astakhov A. A., Tsirelson V. G. Keto-enol tautomerism from the electron delocalization perspective // Journal of Computational Chemistry. – 2022. – V. 43. – P. 1000-1010.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ, проект № FENU-2020-0019.