

УДК 547.789.13

**СТРОЕНИЕ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗОМЕРОВ БИ- И ТРИТИАЗОЛИДИН-4-ОНОВ И ИХ МЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ: DFT И QTAIM ИССЛЕДОВАНИЕ****Г.В. Барышников, Б.Ф. Минаев, В.А. Минаева, А.Т. Барышникова***Черкасский национальный университет им. Богдана Хмельницкого, e-mail: glebchem@rambler.ru**Статья поступила 19 апреля 2011 г.*

В рамках теории функционала плотности с применением гибридного функционала B3LYP проведены расчеты строения и относительной стабильности геометрических изомеров би- и тритиазолидин-4-онов. На основе анализа распределения электронной плотности по методу Бейдера установлено наличие внутримолекулярных водородных связей и ван-дер-ваальсовых взаимодействий в исследуемых изомерах. Рассчитаны энергии этих взаимодействий. Показано, что наличие заместителя в тиазолидиновом цикле влияет на стабильность исследуемых геометрических изомеров.

**Ключевые слова:** теория функционала плотности, метод Бейдера, геометрические изомеры, водородная связь.

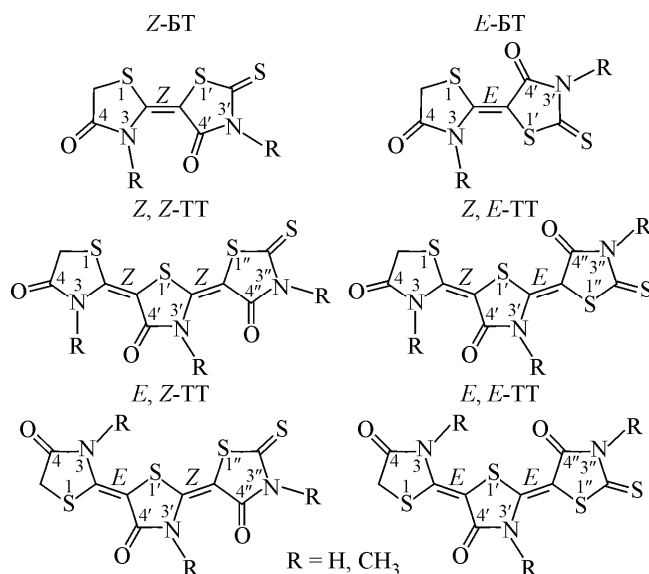
**ВВЕДЕНИЕ**

В последние годы би- и тритиазолидин-4-оны (2'-тиоксо-[2,5']-битиазолидинилиден-4,4'-дион и 2''-тиоксо-[2,5',2',5'']-тритазолидинилиден-4,4',4''-трион соответственно) успешно применяются при синтезе сенсibiliзирующих органических красителей для солнечных элементов третьего поколения [1–6], поскольку в составе красителя эти группировки выполняют роль акцептора электронной плотности при фотовозбуждении. Для повышения устойчивости и эффективности акцепторных свойств би- и тритиазолидин-4-оны функционализируют алкильными и карбоксиметильными заместителями. Как показано в работе [7], наличие заместителей в тиазолидиновых циклах существенно влияет на стабилизацию замещенных битиазолидин-4-онов (БТ), что определяет преимущественный продукт их синтеза. Заметим, что в незамещенных битиазолидин-4-онах природа внутримолекулярной стабилизации кардинально отличается, а соответственно, отличается и состав синтезируемого продукта (по сравнению с замещенными битиазолидин-4-онами). Логично предположить проявление аналогичных эффектов в замещенных и незамещенных тритиазолидин-4-онах (ТТ). Исследование этих эффектов при помощи современных методов квантовой химии позволяет с высокой точностью предсказать наиболее вероятное строение БТ и ТТ в составе красителей, а также рассчитать вклад внутримолекулярных взаимодействий в стабилизацию их геометрических изомеров [7]. Существующие работы теоретического характера [8–10] посвящены в основном электронно-спектральным свойствам БТ- и ТТ-содержащих сенсibiliзирующих красителей и не описывают подробно проблему строения и стабилизации БТ и ТТ фрагментов, которой и посвящена данная работа.

**МЕТОД РАСЧЕТА**

Полная оптимизация строения исследуемых изомеров проведена на основе теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного обменно-корреляционного функциона-

Рис. 1. Строение возможных геометрических изомеров битиазолидин-4-она и тритиазолидин-4-она



ла B3LYP [11, 12] в трижды валентно-расщепленном базисе атомных орбиталей 6-311++G(d,p) [13]. Все частоты колебательных мод в рассчитанных ИК спектрах исследуемых структур являются вещественными, что свидетельствует о нахождении истинного минимума энергии изомеров. Предполагается, что  $\pi$ -сопряжение по связи C=C между циклами поддерживает E,Z-конфигурации, которые приведены на рис. 1.

Топологический анализ функции распределения электронной плотности  $\rho(r)$  в оптимизированных структурах проведен в рамках теории Бейдера "Атомы в молекулах" (QTAIM) [14]. Наличие внутримолекулярных водородных связей и ван-дер-ваальсовых взаимодействий фиксировали по наличию критической точки (3, -1) между двумя валентно-несвязанными атомами. Бейдером показано [15, 16], что наличие критической точки (3, -1) и связевого пути между взаимодействующими атомами является "индикатором" существования межатомного взаимодействия, которое имеет связующий характер. Данное утверждение основано на том, что наличие критической точки (3, -1) между взаимодействующими атомами приводит к локальному понижению плотности потенциальной энергии. При этом любое отклонение взаимодействующих атомов от равновесного состояния, которое характеризуется минимумом энергии и электростатическим равновесием, приводит к повышению энергии системы, что неизбежно ведет к возврату системы в стационарное состояние вследствие притяжения взаимодействующих атомов.

Немаловажным преимуществом метода QTAIM является возможность количественного описания взаимодействий между валентно-несвязанными атомами. Так, в работах Эспинозы и соавторов [17, 18] приводится линейная зависимость энергии межатомного взаимодействия  $E$  от величины плотности потенциальной энергии в соответствующей критической точке ( $v(r)$ , а.е.):

$$E, \text{ а.е.} = \frac{1}{2} v(r) \sim E, \text{ ккал/моль} = 313,754 v(r). \quad (1)$$

В работе [19] показано, что формула Эспинозы справедлива как для слабых взаимодействий типа H---H, CH---O, так и для прочных (и средней силы) водородных связей.

Использование метода QTAIM позволяет также описать химическую связь на качественном уровне с помощью знаков Лапласиана электронной плотности  $\nabla^2 \rho(r)$  критической точки (КТ) связи и плотности электронной энергии Кремера—Крака  $h_e(r)$  [20]. Так, все взаимодействия, для которых  $\nabla^2 \rho(r) > 0$ ,  $h_e(r) > 0$  можно классифицировать как взаимодействия замкнутых электронных оболочек, к которым, в частности, относится большинство водородных связей и ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

Плотность электронной энергии Кремера—Крака  $h_e(r)$  определяется как сумма плотностей кинетической  $g(r)$  и потенциальной  $v(r)$  энергий в соответствующей КТ:  $h_e(r) = g(r) + v(r)$ .

Следует также сказать, что все найденные нами взаимодействия типа NH---O и CH---O подчиняются критериям Коха—Попельера [21, 22], что позволяет отнести их к водородным связям. Все остальные невалентные контакты типа S---O и C---S являются ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями.

Расчеты методом DFT выполнены в рамках программного комплекса GAUSSIAN03 [23] на суперкомпьютере PDC в Высшей Королевской Технической Школе (г. Стокгольм). Топо-

гический анализ функции распределения электронной плотности  $\rho(r)$  по методу QTAIM проведен при помощи программы AIMQB, реализованной в рамках вычислительного комплекса АИМАИ [24].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Стабильность геометрических изомеров би- и тритиазолидин-4-онов.** Строение возможных изомеров би- и тритиазолидин-4-онов показано на рис. 1. Битиазолидин-4-оны могут существовать в форме двух геометрических изомеров — *Z*-БТ и *E*-БТ (см. рис. 1). Тритиазолидин-4-оны могут существовать в форме четырех геометрических изомеров: *Z,Z*-ТТ и *Z,E*-ТТ (*Z* и *E* расположение концевой роданинового цикла относительно *Z*-БТ, см. рис. 1) и *E,Z*-ТТ и *E,E*-ТТ (*Z* и *E* расположение концевой роданинового цикла относительно *E*-БТ, см. рис. 1).

Для моделирования влияния заместителя на стабильность изомеров БТ и ТТ нами рассматривались их 3,3'-диметил- и 3,3',3''-триметил-производные соответственно.

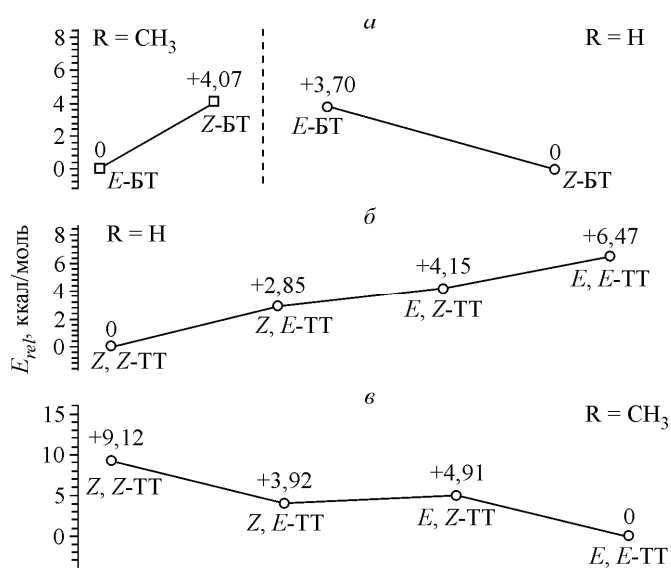
Как показывают расчеты, незамещенный *Z*-изомер БТ на 3,70 ккал/моль стабильнее, чем *E*-изомер (рис. 2, а, справа). Это связано в первую очередь с наличием в *Z*-БТ стабилизирующей водородной связи  $N^3H\cdots OC^{4'}$  (см. рис. 1, 3). В молекуле *E*-БТ данная связь отсутствует, однако имеет место слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие  $S^1\cdots OC^{4'}$ , которое вносит вклад в стабилизацию планарной структуры *E*-БТ.

Для метилированных изомеров БТ наблюдается обратный эффект: *E*-изомер на 4,07 ккал/моль стабильнее *Z*-изомера (см. рис. 2, а, слева). Стабилизация *E*-изомера осуществляется за счет наличия двух внутримолекулярных связей:  $S^1\cdots OC^{4'}$  и  $S^{1'}\cdots RN^3$  ( $R=CH_3$ ). Аналогичный вывод получен также для замещенных геометрических изомеров родственной этил-5-(4-оксо-1,3-тиазолидин-2-илиден)-роданин-3'-уксусной кислоты [7].

Структура геометрических изомеров исследуемых тритиазолидин-4-онов стабилизируется в большей мере по сравнению с изомерами БТ. Это связано, в первую очередь, с проявлением в них большего количества стабилизирующих взаимодействий. Так, все незамещенные ТТ стабилизируются за счет двух внутримолекулярных взаимодействий (см. таблицу).

Учитывая природу этих взаимодействий, незамещенные изомеры ТТ можно разместить в порядке возрастания их полной энергии следующим образом: *Z,Z*-ТТ, *Z,E*-ТТ, *E,Z*-ТТ, *E,E*-ТТ (см. рис. 2, б).

Расчет метильных производных ТТ показал, что наличие заместителей в 3, 3', 3'' положениях влияет на относительную стабильность соответствующих геометрических изомеров. Так,



наличие четырех стабилизационных взаимодействий в *E,E*-изомере обуславливает его наибольшую относительную стабильность; *Z,E*- и *E,Z*-изомеры стабилизируются приблизительно в равной мере, однако несколько меньше, чем *E,E*-изомер. В метилированном *Z,Z*-изомере имеют место две стабилизационные водородные связи ( $N^3R\cdots OC^{4'}$  и  $N^3'R\cdots OC^{4''}$ ), однако они менее прочны, чем в незамещенном *Z,Z*-изомере, что объясняется природой этих взаимодействий. Таким образом, ме-

Рис. 2. Диаграмма относительной стабильности замещенных и незамещенных геометрических изомеров битиазолидин-4-она (а) и тритиазолидин-4-она (б, в). Энергия наиболее стабильных форм принята за ноль

Параметры внутримолекулярных взаимодействий в би- и тритиазолид-4-онах: длина ( $l$ , Å), значения электронной плотности  $\rho(r)$  ( $e \cdot a_0^{-3}$ )\*, плотности кинетической  $g(r)$ , потенциальной  $v(r)$  и электронной энергии  $h_e(r)$  (а.е.), Лапласиана электронной плотности  $\nabla^2\rho(r)$  ( $e \cdot a_0^{-5}$ )\*\* в критических точках, а также энергии связей ( $E$ , ккал/моль)

| Изомер            | Тип взаимодействия                   | $l$   | $\rho$  | $v(r)$         | $g(r)$ | $h_e(r)$ | $\nabla^2\rho(r)$ | $E$          |
|-------------------|--------------------------------------|-------|---------|----------------|--------|----------|-------------------|--------------|
| R=H               |                                      |       |         |                |        |          |                   |              |
| Z-БТ              | N <sup>3</sup> R---OC <sup>4r</sup>  | 2,023 | 0,02367 | <b>-0,0169</b> | 0,0193 | 0,0024   | 0,0863            | <b>-5,30</b> |
| E-БТ              | S <sup>1r</sup> ---RN <sup>3</sup>   | 2,859 | —       | —              | —      | —        | —                 | —            |
|                   | S <sup>1</sup> ---OC <sup>4r</sup>   | 2,881 | 0,01521 | <b>-0,0104</b> | 0,0112 | 0,0008   | 0,0481            | <b>-3,26</b> |
| Z,Z-ТТ            | N <sup>3</sup> R---OC <sup>4r</sup>  | 2,016 | 0,02401 | <b>-0,0172</b> | 0,0196 | 0,0024   | 0,0875            | <b>-5,40</b> |
|                   | N <sup>3r</sup> R---OC <sup>4r</sup> | 2,039 | 0,02290 | <b>-0,0162</b> | 0,0186 | 0,0024   | 0,0837            | <b>-5,08</b> |
| Z,E-ТТ            | N <sup>3</sup> R---OC <sup>4r</sup>  | 2,026 | 0,02348 | <b>-0,0168</b> | 0,0191 | 0,0023   | 0,0858            | <b>-5,27</b> |
|                   | N <sup>3r</sup> R---S <sup>1r</sup>  | 2,902 | —       | —              | —      | —        | —                 | —            |
|                   | S <sup>1r</sup> ---OC <sup>4r</sup>  | 2,850 | 0,01609 | <b>-0,0110</b> | 0,0119 | 0,0009   | 0,0507            | <b>-3,45</b> |
|                   | N <sup>3r</sup> R---OC <sup>4r</sup> | 2,638 | —       | —              | —      | —        | —                 | —            |
| E,Z-ТТ            | S <sup>1</sup> ---OC <sup>4r</sup>   | 2,868 | 0,01559 | <b>-0,0107</b> | 0,0115 | 0,0008   | 0,0493            | <b>-3,36</b> |
|                   | N <sup>3</sup> R---S <sup>1r</sup>   | 2,850 | —       | —              | —      | —        | —                 | —            |
|                   | N <sup>3r</sup> R---OC <sup>4r</sup> | 2,045 | 0,02265 | <b>-0,0160</b> | 0,0184 | 0,0024   | 0,0828            | <b>-5,02</b> |
| E,E-ТТ            | S <sup>1</sup> ---OC <sup>4r</sup>   | 2,890 | 0,01492 | <b>-0,0102</b> | 0,0110 | 0,0008   | 0,0474            | <b>-3,20</b> |
|                   | N <sup>3</sup> R---S <sup>1r</sup>   | 2,828 | —       | —              | —      | —        | —                 | —            |
|                   | N <sup>3r</sup> R---S <sup>1r</sup>  | 2,913 | —       | —              | —      | —        | —                 | —            |
|                   | S <sup>1r</sup> ---OC <sup>4r</sup>  | 2,840 | 0,01649 | <b>-0,0113</b> | 0,0121 | 0,0008   | 0,0518            | <b>-3,55</b> |
| R=CH <sub>3</sub> |                                      |       |         |                |        |          |                   |              |
| Z-БТ              | N <sup>3</sup> R---OC <sup>4r</sup>  | 2,286 | 0,01662 | <b>-0,0111</b> | 0,0134 | 0,0023   | 0,0625            | <b>-3,48</b> |
| E-БТ              | S <sup>1r</sup> ---RN <sup>3</sup>   | 3,091 | 0,01135 | <b>-0,0074</b> | 0,0091 | 0,0017   | 0,0427            | <b>-2,32</b> |
|                   | S <sup>1</sup> ---OC <sup>4r</sup>   | 2,705 | 0,02157 | <b>-0,0153</b> | 0,0163 | 0,0010   | 0,0693            | <b>-4,80</b> |
| Z,Z-ТТ            | N <sup>3</sup> R---OC <sup>4r</sup>  | 2,314 | 0,01617 | <b>-0,0110</b> | 0,0132 | 0,0022   | 0,0616            | <b>-3,45</b> |
|                   | N <sup>3r</sup> R---OC <sup>4r</sup> | 2,310 | 0,01607 | <b>-0,0108</b> | 0,0129 | 0,0021   | 0,0601            | <b>-3,39</b> |
| Z,E-ТТ            | N <sup>3</sup> R---OC <sup>4r</sup>  | 2,289 | 0,01654 | <b>-0,0111</b> | 0,0134 | 0,0023   | 0,0624            | <b>-3,48</b> |
|                   | N <sup>3r</sup> R---S <sup>1r</sup>  | 3,116 | 0,01085 | <b>-0,0070</b> | 0,0086 | 0,0016   | 0,0408            | <b>-2,20</b> |
|                   | S <sup>1r</sup> ---OC <sup>4r</sup>  | 2,691 | 0,02215 | <b>-0,0156</b> | 0,0167 | 0,0011   | 0,0706            | <b>-4,89</b> |
|                   | N <sup>3r</sup> R---OC <sup>4r</sup> | 2,223 | 0,01961 | <b>-0,0146</b> | 0,0179 | 0,0033   | 0,0848            | <b>-4,58</b> |
| E,Z-ТТ            | S <sup>1</sup> ---OC <sup>4r</sup>   | 2,701 | 0,02172 | <b>-0,0154</b> | 0,0164 | 0,0010   | 0,0699            | <b>-4,83</b> |
|                   | N <sup>3</sup> R---S <sup>1r</sup>   | 3,080 | 0,01154 | <b>-0,0075</b> | 0,0092 | 0,0017   | 0,0431            | <b>-2,35</b> |
|                   | N <sup>3r</sup> R---OC <sup>4r</sup> | 2,284 | 0,01646 | <b>-0,0109</b> | 0,0131 | 0,0022   | 0,0612            | <b>-3,42</b> |
| E,E-ТТ            | S <sup>1</sup> ---OC <sup>4r</sup>   | 2,703 | 0,02165 | <b>-0,0154</b> | 0,0164 | 0,0010   | 0,0697            | <b>-4,83</b> |
|                   | N <sup>3</sup> R---S <sup>1r</sup>   | 3,073 | 0,01171 | <b>-0,0077</b> | 0,0094 | 0,0017   | 0,0442            | <b>-2,42</b> |
|                   | N <sup>3r</sup> R---S <sup>1r</sup>  | 3,119 | 0,01074 | <b>-0,0069</b> | 0,0085 | 0,0016   | 0,0406            | <b>-2,16</b> |
|                   | S <sup>1r</sup> ---OC <sup>4r</sup>  | 2,691 | 0,02221 | <b>-0,0158</b> | 0,0168 | 0,0010   | 0,0710            | <b>-4,96</b> |

\*  $a_0$  — Боровский радиус, 0,529 Å.

\*\*  $\nabla^2\rho = 4(2g(r) + v(r))$ .

тилированный *Z,Z*-изомер характеризуется наименьшей относительной стабильностью. Следовательно, исследуемые метильные производные ТТ можно расположить в порядке возрастания их полной энергии следующим образом: *E,E*-ТТ, *Z,E*-ТТ, *E,Z*-ТТ, *Z,Z*-ТТ (см. рис. 2, в).

Таким образом, результаты расчетов доказывают, что *N*-замещенные БТ и ТТ группировки в составе сенсibiliзирующих красителей для солнечных элементов существуют именно в форме *E*-изомеров (см. рис. 1, *E*-БТ и *E,E*-ТТ, R=CH<sub>3</sub>).

**Устойчивость циклических структур, содержащих водородные и ван-дер-ваальсовы связи.** Положение и характеристики КТ циклов типа (3, +1) несут важную информацию об устойчивости и напряженности соответствующих циклических структур. В рамках теории "Атомы в молекулах" известно, что раскрытие циклической структуры является результатом слияния критических точек (связи и цикла), при этом положительная кривизна критической точки цикла компенсирует отрицательную кривизну критической точки связи, создавая нулевую кривизну, характерную для неустойчивой вырожденной критической точки типа (2, 0) (так называемая точка бифуркации). Такая КТ является неустойчивой в том смысле, что малое локальное изменение  $\rho(r)$  приводит к ее исчезновению или расщеплению на ряд невырожденных стабильных КТ [14].

Восприимчивость структуры к раскрытию цикла количественно описывается значением эллиптичности связи ( $\epsilon$ ): чем оно больше, тем более неустойчива структура [25]. Под неустойчивостью структуры следует понимать то, что требуется небольшая энергия для "возбуждения" миграции КТ цикла к связевой КТ с высокой эллиптичностью, что неизбежно приводит к бифуркационной катастрофе (образованию вырожденной КТ) и исчезновению цикла [14]. Логично, что структура будет тем больше потенциально неустойчивой, чем ближе в пространстве находятся критическая точка цикла и критическая точка связи с высокой эллиптичностью.

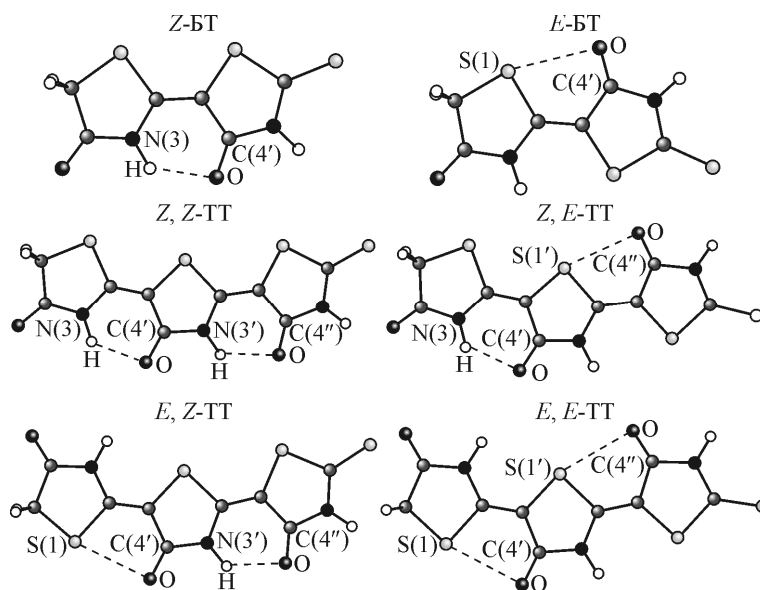
Нами установлено, что циклические структуры в незамещенных БТ и ТТ являются динамически устойчивыми: эллиптичность водородных и ван-дер-ваальсовых связей невелика (значения  $\epsilon$  не превышают 0,046), а КТ (3, +1) находится в центре цикла, что характерно для устойчивых циклических структур. Циклические структуры в замещенных БТ и ТТ являются относительно менее динамически устойчивыми: эллиптичность водородных и ван-дер-ваальсовых связей довольно высока ( $\epsilon = 0,11\text{—}3,24$ ), однако КТ (3, +1) по-прежнему находится близко к центру цикла.

Таким образом, в стационарных состояниях молекул замещенных и незамещенных изомеров БТ и ТТ циклические структуры являются устойчивыми, а раскрытие циклической структуры требует энергии активации, которая индуцирует миграцию циклической КТ (3, +1) к связевой КТ (3, -1) с высокой эллиптичностью.

**Энергия стабилизирующих взаимодействий в молекулах геометрических изомеров би- и тритиазолидин-4-онов.** Применяя корреляционную зависимость Эспинозы (1), метод QTAIM позволяет определять энергии межмолекулярных взаимодействий на основании величин плотности потенциальной энергии в соответствующих седловых КТ (3, -1). В целом, в молекулах геометрических изомеров БТ и ТТ имеет место 4 типа невалентных взаимодействий: NH---O, S---O, CH---O и C---S (рис. 3, 4). Энергия Н-связей NH---O, которые проявляются в молекулах незамещенных БТ и ТТ (см. рис. 3), колеблется в пределах 5,02—5,40 ккал/моль.

Энергия взаимодействий S---O, которые проявляются как в замещенных, так и в незамещенных БТ и ТТ, колеблется в пределах 3,20—4,96 ккал/моль при межатомных расстояниях 2,691—2,890 Å. Из прецизионного рентгеноструктурного анализа кристаллов 3,3'-диметокси-2,2'-битиофена получено, что внутримолекулярные взаимодействия типа S---O имеют энергию 3,75 ккал/моль при длине 2,832 Å [26], что хорошо подтверждает наши расчетные данные. По результатам наших расчетов взаимодействия типа CH---O имеют энергию порядка 3,39—4,58 ккал/моль (межатомные расстояния 2,223—2,310 Å), а невалентные взаимодействия C---S — 2,16—2,42 ккал/моль при расстоянии между атомами 3,073—3,119 Å. Заметим, что взаимодействия C---S имеют место только в метильных производных БТ и ТТ, что связано с особенностями конформационного положения метильных групп (см. рис. 4). Детальные параметры всех внутримолекулярных взаимодействий приведены в таблице.

Рис. 3. Внутримолекулярные взаимодействия в геометрических изомерах битиазолидин-4-она и тритиазолидин-4-она



Очевидно, что суммарная стабилизационная энергия невалентных взаимодействий в молекулах изомеров би- и тритиазолидин-4-онов должна коррелировать с относительной стабильностью этих изомеров, так как качественный состав изомеров одинаковый, а отличия в энергии связаны с наличием стабилизирующих невалентных связей. Так, молекула незамещенного Z-BT по значению полной энергии ста-

бильнее, чем молекула E-BT, на 3,70 ккал/моль (см. рис. 2, а, справа), что коррелирует с разностью энергий внутримолекулярных невалентных стабилизирующих взаимодействий в 2,04 ккал/моль. Для замещенных форм БТ вследствие эффекта заместителя полная энергия E-BT ниже полной энергии Z-BT на 4,07 ккал/моль (см. рис. 2, а, слева), что соответствует разности энергий внутримолекулярных взаимодействий в 3,64 ккал/моль (см. таблицу).

Значения суммарной стабилизационной энергии внутримолекулярных невалентных взаимодействий достаточно точно описывают ряды относительной стабильности изомеров ТТ (см. рис. 2, б, в). Так, ряд относительной стабильности незамещенных изомеров ТТ имеет вид: Z,Z-TT (0,00), Z,E-TT (+2,85), E,Z-TT (+4,15), E,E-TT (+6,47), что соответствует понижению суммарной стабилизационной энергии в этом ряду: Z,Z-TT (-10,48), Z,E-TT (-8,72), E,Z-TT (-8,38), E,E-TT (-6,75). Аналогичную зависимость можно также проследить и для замещенных изомеров ТТ: ряд относительной стабильности выглядит как E,E-TT (0,00), Z,E-TT (+3,92), E,Z-TT (+4,91), Z,Z-TT (+9,12), что соответствует

таким величинам суммарной стабилизационной энергии в этом ряду: E,E-TT (-14,27), Z,E-TT (-15,15), E,Z-TT (-10,60), Z,Z-TT (-6,84). Заметно, что суммарная стабилизация замещенного Z,E-TT выбивается из этого ряда, что связано с наличием в молекуле дополнительного стабилизирующего взаимодействия  $N^{3'}CH_3 \cdots OC^{4'}$  (см. рис. 4) с энергией 4,58 ккал/моль. Наличие данного взаимодей-

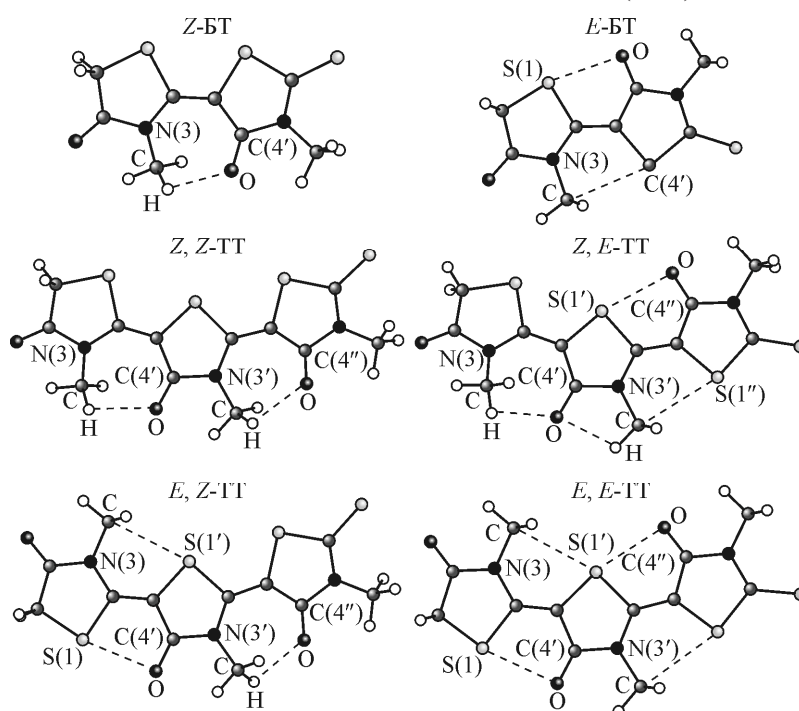


Рис. 4. Внутримолекулярные взаимодействия в метилированных геометрических изомерах битиазолидин-4-она и тритиазолидин-4-она

вия объясняет тот факт, что замещенный *Z,E*-ТТ более стабилен, чем *E,Z*-ТТ (см. рис. 2, в). Из рис. 4 видно, что данное взаимодействие является внутрициклическим и вносит малый вклад в стабилизацию взаимного положения циклов в молекуле *Z,E*-ТТ по сравнению с другими невалентными взаимодействиями. (Это и обуславливает меньшую стабильность *Z,E*-ТТ по сравнению с *E,E*-ТТ, несмотря на большую стабилизационную энергию именно в *Z,E*-ТТ.)

### ВЫВОДЫ

Расчетами показано, что введение метильных заместителей в молекулы геометрических изомеров би- и триазаолидин-4-онов существенным образом влияет на их относительную стабильность, что связано с разной природой невалентных стабилизационных взаимодействий в этих соединениях. Установлено, что наиболее стабильной геометрической формой би- и триазаолидин-4-она является полная *E*-конфигурация. При помощи корреляционной зависимости Эспинозы рассчитаны энергии внутримолекулярных стабилизирующих взаимодействий в исследуемых молекулах. Показано, что суммарная стабилизационная энергия в молекулах изомеров коррелирует с относительной стабильностью этих изомеров. Предполагается, что циклические структуры, содержащие водородные и ван-дер-ваальсовы связи, являются достаточно устойчивыми, а для их разрушения необходимо энергетическое воздействие.

Авторы выражают глубокую благодарность заведующему лабораторией теоретической химии Высшей Королевской Технической Школы (г. Стокгольм) профессору Хансу Огрёну за предоставленную возможность использования ресурсов суперкомпьютера PDC.

Работа выполнена в рамках проекта Visby 0811/2009 (ВТКА-705671).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matsui M., Asamura Y., Kubota Y., Funabiki K., Jin J., Yoshida T., Miura H. // *Tetrahedron*. – 2010. – **66**, N 37. – P. 7405.
2. Matsui M., Fujita T., Kubota Y., Funabiki K., Jin J., Yoshida T., Miura H. // *Dyes and Pigments*. – 2010. – **86**, N 2. – P. 143.
3. Dentani T., Kubota Y., Funabiki K., Jin J., Yoshida T., Minoura H., Miura H., Matsui M. // *New. J. Chem.* – 2009. – **33**, N 1. – P. 93.
4. Matsui M., Ito A., Kotani M. // *Dyes and Pigments*. – 2009. – **80**, N 2. – P. 233.
5. Horiuchi T., Miura H., Sumioka K., Uchida S. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2004. – **126**, N 39. – P. 12218.
6. Ito S., Miura H., Uchida S. // *Chem. Commun.* – 2008. – **41**. – P. 5194.
7. Барышников Г.В., Минаев Б.Ф., Минаева В.А., Огрён Х. // *Журн. структур. химии*. – 2010. – **51**, № 5. – С. 853. (Baryshnikov G.V., Minaev B.F., Minaeva V.A., Ågren H. // *J. Struct. Chem.* – 2010. – **51**, N 5. – P. 817.)
8. Барышников Г.В., Минаев Б.Ф., Минаева В.А. // *Оптика и спектроскоп*. – 2010. – **108**, № 1. – С. 18. (Baryshnikov G.V., Minaev B.F., Minaeva V.A. // *Optics and Spectroscopy*. – 2010. – **108**, N 1. – P. 16.)
9. Bahers T., Rauporte T., Scalmani G., Adamo C., Ciofini I. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – **11**, N 47. – P. 11276.
10. Ham H.W., Kim Y.S. // *Thin Solid Films*. – 2010. – **518**, N 22. – P. 6558.
11. Becke A.D. // *Phys. Rev. A*. – 1988. – **38**, N 6. – P. 3098.
12. Lee C., Yang W., Parr R.G. // *Phys. Rev. B*. – 1988. – **37**, N 2. – P. 785.
13. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. // *J. Chem. Phys.* – 1980. – **72**, N 1. – P. 650.
14. Bader R.F.W. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. – UK, Oxford: Clarendon Press, 1990.
15. Bader R.F.W. // *J. Phys. Chem. A*. – 1998. – **102**, N 37. – P. 7314.
16. Bader R.F.W. // *Chem. Eur. J.* – 2006. – **12**, N 10. – P. 2896.
17. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – **285**, N 3-4. – P. 170.
18. Espinosa E., Alkorta I., Rozas I. // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – **336**, N 5-6. – P. 457.
19. Нелюбина Ю.В., Антипин М.Ю., Лысенко К.А. // *Успехи химии*. – 2010. – **79**, № 3. – P. 195. (Nelyubina Yu.V., Antipin M.Yu., Lyssenko K.A. // *Rus. Chem. Rev.* – 2010. – **79**, N 3. – P. 167.)
20. Cremer D., Kraka E. // *Croat. Chem. Acta*. – 1984. – **57**. – P. 1259.
21. Koch U., Popelier P.L.A. // *J. Phys. Chem.* – 1995. – **99**. – P. 9747.
22. Бушмаринов И.С., Лысенко К.А., Антипин М.Ю. // *Успехи химии*. – 2009. – **78**, № 4. – С. 307. (Bushmarinov I.S., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu. // *Rus. Chem. Rev.* – 2009. – **78**, N 4. – P. 283.)
23. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et. al. GAUSSIAN03, revision C.02. – Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
24. Keith T.A. AIMAll, version 10.05.04. – www.aim.tkgristmill.com, 2010.
25. Bader R.F.W., Snee T.S., Cremer D., Kraka E. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1983. – **105**, N 15. – P. 5061.
26. Лысенко К.А. Распределение электронной плотности и новые подходы к анализу природы химической связи в молекулярных кристаллах: Дис. ... докт. хим. наук. – М.: ИНЭОС РАН, 2006.