

УДК 544.174.2

Г. В. Барішніков, С. В. Бондарчук, Б. Ф. Мінаєв,
Л. В. Ковтун, А. М. Малахов

АНАЛІЗ АРОМАТИЧНОСТІ ТА ФУНКЦІЇ РОЗПОДІЛУ ЕЛЕКТРОННОЇ ГУСТИНИ ЗА МЕТОДОМ БЕЙДЕРА ДЛЯ ЗАМІЩЕНИХ КАТІОНІВ АРЕНДІАЗОНІЮ

Квантово-хімічним методом B3LYP/6-311++G(d,p) проведено розрахунок власних значень тензорів магнітного екранування в наближенні калібрувальних незалежних атомних орбіталей (GIAO) в позиціях центру бензенового циклу та на відстані 3 Å від нього з кроком 0.5 Å для серії заміщених катіонів арендіазонію. На основі отриманих даних досліджено ароматичність даних катіонів та визначено залежність інтенсивності кільцевих струмів в ароматичному ядрі від положення та природи замісника. Для рівноважної геометрії катіонів арендіазонію та комплексу $[\text{CuCl}_4]^{2-} \cdot 2\text{PhN}_2^+$ (PhN_2^+ – катіон фенілдіазонію) проведено топологічний аналіз функції розподілу електронної густини $\rho(r)$ за методом Бейдера та встановлено нові аспекти внутрішньомолекулярної стабілізації досліджуваних систем. На основі критеріїв Бейдера та Кремера-Крака для класифікації міжатомних взаємодій встановлено природу невалентних взаємодій типу $\text{O} \cdots \text{N}$ (для о-заміщених діазокатіонів), $\text{N} \cdots \text{Cl}$ та $\text{Cl} \cdots \text{H}$ (для трикомпонентного комплексу $[\text{CuCl}_4]^{2-} \cdot 2\text{PhN}_2^+$). Представлена робота розпочинає серію майбутніх публікацій, присвячених дослідженням електронно-структурних залежностей для ароматичних діазосполук.

Ключові слова: катіони арендіазонію, тензор магнітного екранування, кільцеві струми, невалентні взаємодії, ароматичність.

Вступ

Солі арендіазонію – це органічні сполуки, які містять діазогрупу N_2^+ , сполучену з одним арильним залишком, і мають загальну формулу $[\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N}]^+\text{X}^-$, де Ar – арильний радикал; X – залишок сильної кислоти: HSO_4^- , Cl^- , BF_4^- тощо) [1]. Фотофізичні властивості катіонів арендіазонію детально досліджені експериментальними методами та сучасними методами квантової хімії [2–6], однак ароматичні властивості катіонів арендіазонію вимагають детального дослідження. Крім того, топологічний аналіз функції розподілу електронної густини в катіонах арендіазонію дає корисну інформацію про електронну будову катіонів арендіазонію та дозволяє відкрити нові аспекти у будові та внутрішньомолекулярній стабілізації деяких діазокатіонів.

Метою даної роботи є теоретичне дослідження ароматичності ряду заміщених діазокатіонів на основі теорії незалежних від ядер хімічних зсувів (NICS) та аналіз функції розподілу електронної густини в обраних діазокатіонах на основі теорії Бейдера «Атоми в молекулах».

Метод дослідження

Оптимізація і розрахунок ІЧ спектрів поглинання катіонів арендіазонію здійснювалися на основі теорії функціоналу густини (DFT) [7] із застосуванням гібридного функціоналу B3LYP [8, 9] з використанням розширеного тричі валентно-розщепленого базису 6-311++G(d,p) [10, 11]. Для оптимізованої геометрії діазокатіонів було проведено розрахунок тензорів магнітного екранування для кожного атома в наближенні калібрувальних незалежних атомних орбіталей GIAO (Gauge Independent Atomic Orbital), імплементованому в програмний пакет Gaussian03 [12]. Крім того було

розраховано власні значення тензора магнітного екранування в позиціях центру бензенового циклу та на відстані 3 Å від нього з кроком 0.5 Å.

Для рівноважної геометрії катіонів арендіазонію нами також проведений топологічний аналіз функцій розподілу електронної густини $\rho(\mathbf{r})$ за методом Бейдера [13]. Наявність невалентних взаємодій в катіонах встановлена на основі розрахунку розподілу електронної густини за методом Бейдера [13]. Існування міжатомної взаємодії ми фіксували за наявністю критичної точки типу (3, -1) між двома валентно незв'язаними атомами. Енергії знайдених внутрішньомолекулярних невалентних контактів розраховані за формулою Еспінози [14]:

$$E = \frac{1}{2} v(\mathbf{r}),$$

де E – енергія міжатомної взаємодії (а.о.), $v(\mathbf{r})$ – густина потенціальної енергії у відповідній критичній точці.

Топологію електронної густини аналізували за допомогою програмного пакету AIMAll [15]. Розрахунки в рамках методів PM3 та DFT проведені в рамках програмного комплексу Gaussian03 [12] на суперкомп'ютері PDC у Вищій Королівській Технічній Школі (м. Стокгольм, Швеція).

Результати та їх обговорення

Топологічний аналіз функції розподілу електронної густини в катіонах арендіазонію. Аналіз розподілу електронної густини в молекулі є потужним інструментом квантової хімії, адже поняття «електронна густина» це реальна фізична величина, яка в повній мірі визначає характер хімічного зв'язування в молекулі [14]. До того ж, топологічний аналіз функції розподілу електронної густини $\rho(\mathbf{r})$ за методом Бейдера дозволяє абсолютно точно констатувати факти наявності хімічних зв'язків, циклів або поліедричних структур [14]. Так, в катіонах 2,4,6-тринітро-, 2-нітро- та 2-(етоксикарбоніл)фенілдіазонію нами встановлено наявність внутрішньомолекулярних контактів O...N між атомом Оксигену замісника в *орто*-положенні та внутрішнім атомом Нітрогену (рис. 1). Топологічні характеристики даних зв'язків наведені у табл. 1.

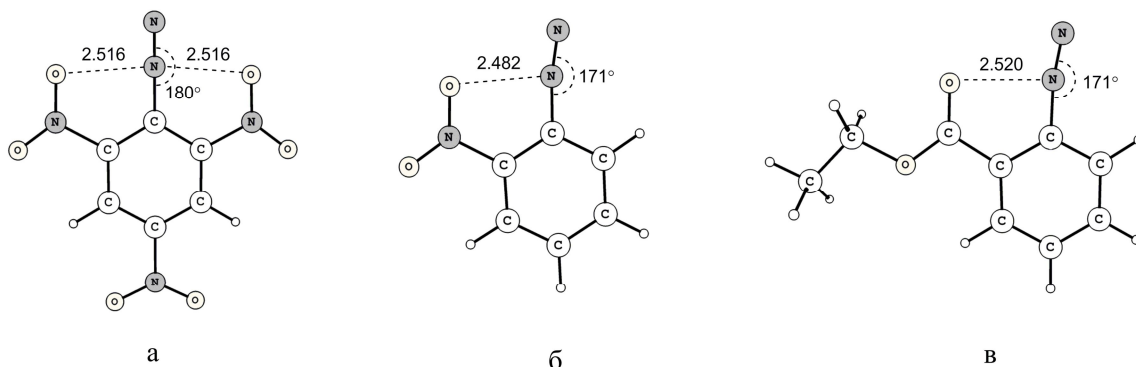


Рис. 1. Внутрішньомолекулярні взаємодії в катіонах 2,4,6-тринітро- (а), 2-нітро-, (б) та 2-(етоксикарбоніл)фенілдіазонію (в) (довжина зв'язку зазначена в Å)

За всіма ознаками, внутрішньомолекулярні контакти O...N відповідають взаємодії замкнених оболонок за типом Ван-дер-Ваальсових зв'язків. Зокрема, низькі позитивні значення Лапласіану електронної густини $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ свідчать про стиснення електронної густини в критичній точці в напрямку ядер, тобто в напрямку атомних басейнів (табл. 1). Це відповідає розрідженню електронної густини в міжатомному просторі, що логічно визначає невисокі енергії даних контактів. Як видно з табл. 1, позитивні *a priori* значення густини кінетичної енергії $g(\mathbf{r})$ в критичних точках зв'язку

переважають над від'ємними величинами густини потенціальної енергії $v(r)$. У такому випадку густина електронної енергії Кремера-Крака $h_e(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + g(\mathbf{r})$ набуває невеликих позитивних значень, що також, в рамках формалізму теорії Бейдера, свідчить про взаємодію за типом замкнених оболонок. Важливо, що за абсолютними величинами густини потенціальної енергії $v(\mathbf{r})$ можливо достатньо точно оцінити енергію даних контактів за формулою Еспінози. Так, енергія зв'язку $O \cdots N$ в катіоні *o*-нітрофенілдіазонію є найбільшою і складає 5.33 ккал/моль. У катіоні 2,4,6-тринітрофенілдіазонію, який володіє точковою групою симетрії C_{2v} , контакти $O \cdots N$ еквівалентні за своїми топологічними параметрами, а енергія кожного з них складає 5.08 ккал/моль. Дещо нижчу енергію (4.67 ккал/моль) має зв'язок $O \cdots N$ у катіоні 2-(етоксикарбоніл)фенілдіазонію. Внутрішньомолекулярні контакти у катіонах *орто*-похідних фенілдіазонію відіграють важливу роль у викривленні фрагменту $C-N \equiv N$ відносно лінійної структури, що раніше була показана в роботі [16]. Так, для всіх досліджуваних катіонів, за виключенням катіонів 2-нітрофенілдіазонію (рис. 1, б) та 2-(етокси-карбоніл)фенілдіазонію (рис. 1, в), величина кута $C-N \equiv N$ коливається в діапазоні 179–180°. У катіоні 2,4,6-тринітрофенілдіазонію (рис. 1, а) кут $C-N \equiv N$ має величину 180°, що зумовлено антагоністичною дією контактів $O \cdots N$, а також строгим контролем симетрії катіону в ході оптимізації геометрії.

Таблиця 1

Топологічні характеристики електронної густини в критичних точках контактів $O \cdots N$ та їх оцінена енергія

Сполука	$\rho(\mathbf{r}), e \cdot a_0^{-3}$	$v(\mathbf{r}), a. o.$	$g(\mathbf{r}), a. o.$	$h_e(\mathbf{r}), a. o.$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e \cdot a_0^{-5}$	$E, \text{ ккал/моль}$
1а	0.0217	-0.0162	0.0193	0.0031	0.0899	5.08
1б	0.0234	-0.0170	0.0202	0.0032	0.0937	5.33
1в	0.0215	-0.0149	0.0179	0.0030	0.0835	4.67

Цікавими для аналізу є також геометричні та електронні параметри ковалентних зв'язків досліджуваних катіонів, що дає можливість оцінити вплив замісника на розподіл електронної густини в катіонах та визначити схильність діазокатіонів до відщеплення молекулярного азоту. Родоначальна структура катіону фенілдіазонію зображена на рис. 2.

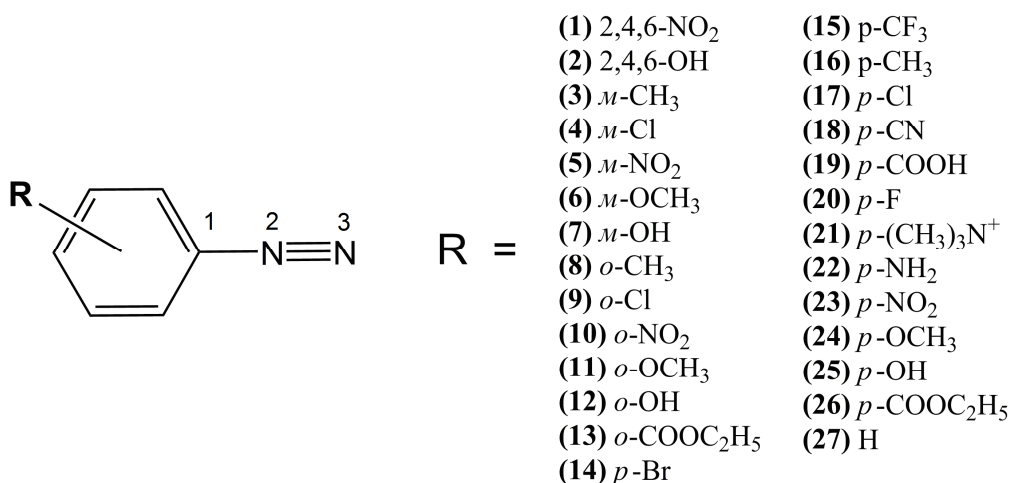


Рис. 2. Узагальнена структурна формула серії заміщених катіонів арендіазонію

Усі катіони, досліджувані в цій роботі, мають пласку структуру. Нумерація атомів в катіоні фенілдіазонію зображена на рис. 2, а розраховані довжини зв'язків $C(1)-N(2)$ і $N(2)-N(3)$ представлені в табл. 2. Як видно з табл. 2, найдовший зв'язок

C(1)–N(2) спостерігається у випадку **(1)** R = 2,4,6-NO₂ (1.400 Å), а найкоротший у випадку **(2)** 2,4,6-OH (1.345 Å), що добре узгоджується з експериментальними і розрахунковими даними [1, 3–4, 16]. Довжина зв'язку N(2)–N(3) слабо залежить від природи та положення замісників в бензеновому ядрі і змінюється в межах від 1.102 Å (R = 2,4,6-NO₂) до 1.115 Å (R = NH₂). Причина незначних відхилень довжин зв'язків пов'язана з проявом мезомерного ефекту замісника в бензеновому ядрі.

Розраховані значення індексу делокалізації електронної густини (DI) для зв'язку C(1)–N(2) лежать у межах від 0.88 для катіону **(1)** до 1.02 для катіону **(2)**. Значення DI для незаміщеного фенілдіазонію в ароматичному ядрі складає проміжну величину 0.92, що свідчить про диференціюючий вплив замісників на значення індексу делокалізації електронної густини. Значення DI в рамках формалізму Бейдера означає кількість електронів, делокалізованих у міжатомному просторі [14, 17]. Однак у нещодавній роботі показано, що значення DI для великої вибірки одинарних та кратних зв'язків симбатно корелює з величинами порядків зв'язків за Коулсоном, а отже індекс делокалізації можна інтерпретувати як порядок відповідного зв'язку [17].

Таблиця 2

Довжини зв'язків C(1)–N(2) і N(2)–N(3) у катіонах арендіазонію, розраховані методом V3LYP/6-311++G(d,p)

R	Довжина зв'язку, Å		R	Довжина зв'язку, Å	
	C(1)–N(2)	N(2)–N(3)		C(1)–N(2)	N(2)–N(3)
1	1.400	1.102	15	1.384	1.106
2	1.345	1.112	16	1.372	1.109
3	1.378	1.107	17	1.371	1.109
4	1.382	1.106	18	1.381	1.107
5	1.385	1.106	19	1.382	1.106
6	1.379	1.108	20	1.373	1.108
7	1.380	1.107	21	1.397	1.103
8	1.375	1.108	22	1.353	1.115
9	1.372	1.107	23	1.385	1.106
10	1.389	1.105	24	1.360	1.112
11	1.362	1.109	25	1.363	1.111
12	1.365	1.109	26	1.379	1.107
13	1.392	1.105	27	1.380	1.107
14	1.372	1.109			

Аналіз величин електронної густини $\rho(\mathbf{r})$ у критичних точках C(1)–N(2) показав, що відповідні значення коливаються у межах $0.237 \div 0.274 e \cdot a_0^{-3}$, при чому найнижче значення $\rho(\mathbf{r})$ відповідає незаміщеному катіону фенілдіазонію. Отже, при введенні замісників в бензенове ядро, незалежно від положення та природи замісника, величина $\rho(\mathbf{r})$ у критичній точці, а відповідно і енергія зв'язку, зростають, що є додатковим свідченням ускладнення «прямого» елімінування азоту від діазокатіонів в основному синглетному стані [16, 18].

Структура комплексу $[\text{CuCl}_4]^{2-} \cdot 2\text{PhN}_2^+$. Для катіонів арендіазонію характерне як хімічне, так і електрохімічне відновлення з утворенням відповідних арендіазенільних радикалів [19–22]. У випадку каталітичного механізму елімінування молекулярного азоту від діазокатіонів за допомогою комплексоутворення з $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ утворюється проміжний трикомпонентний комплекс складу $[\text{CuCl}_4]^{2-} \cdot 2\text{PhN}_2^+$ [23] (PhN_2^+ – катіон фенілдіазонію), структура якого зображена на рис. 2.

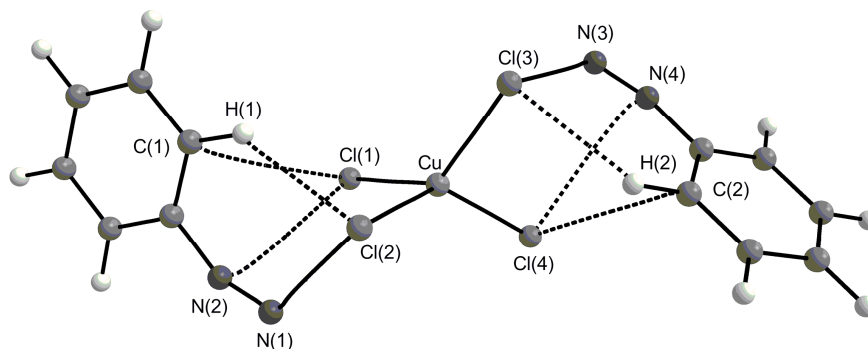


Рис. 2. Оптимізована структура та нумерація атомів в молекулі комплексу $[\text{CuCl}_4]^{2-} \cdot 2\text{PhN}_2^+$, розрахована методом UB3LYP з використанням повноелектронного базису атомних орбіталей DGDZVP для атома Cu та базису 6-31+G(d) для решти атомів

Топологічний аналіз розподілу електронної густини за методом Бейдера показав, що кожен з двох катіонів фенілдіазонію хімічно зв'язаний з аніоном $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ одним достатньо міцним невалентним контактом N(1)–Cl(2) та трьома слабкими зв'язками N(1)–Cl(2), Cl(1)–N(2) та Cl(2)–H(1) (показані пунктиром на рис. 2), що підтверджує отримані раніше дані [24]. За знаком та величиною Лапласіану та електронної енергії в критичних точках, всі нековалентні зв'язки відповідають взаємодії замкнених оболонок, а хімічне зв'язування обумовлюється взаємною електростатичною поляризацією взаємодіючих атомів. З табл. 3 також видно, що всі параметри електронної густини в критичних точках корелюють між собою та з відстанню між взаємодіючими атомами. Це доводить очевидний факт про прямопропорційну залежність міцності взаємодії та довжини зв'язку.

Таблиця 3

Топологічні параметри координаційних та невалентних зв'язків у комплексі $[\text{CuCl}_4]^{2-} \cdot 2\text{PhN}_2^+$

Зв'язок	n^*	$d, \text{Å}$	$\rho(\mathbf{r}), e \cdot a_0^{-3}$	$\nu(\mathbf{r}), \text{a. o.}$	$h_e(\mathbf{r}), \text{a. o.}$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e \cdot a_0^{-5}$	ε	$E, \text{ккал/моль}$	$\Sigma E, \text{ккал/моль}$
Cu – Cl(1) Cu – Cl(4)	2	2.237	0.0744	-0.1109	-0.0305	0.1944	0.02	34.8	69.6
Cu – Cl(2) Cu – Cl(3)	2	2.376	0.0542	-0.0755	-0.0146	0.1851	0.06	23.7	47.4
N(1)–Cl(2) N(3)–Cl(3)	2	2.486	0.0385	-0.0229	0.0028	0.1138	0.01	7.2	14.4
Cl(1)–N(2) Cl(4)–N(4)	2	3.302	0.0075	-0.0042	0.0011	0.0258	1.55	1.3	2.6
Cl(1)–C(1) Cl(4)–C(2)	2	3.413	0.0071	-0.0032	0.0013	0.0227	1.63	1.0	2.0
Cl(2)–H(1) Cl(3)–H(2)	2	2.635	0.0115	-0.0063	0.0014	0.0366	0.02	2.0	4.0

Примітка: * n – число еквівалентних зв'язків у комплексі $[\text{CuCl}_4]^{2-} \cdot 2\text{PhN}_2^+$.

Енергії зв'язків, оцінені за формулою Еспінози, наведені у табл. 3. Сумарна енергія зв'язування, яка припадає на обидва катіони фенілдіазонію складає 23 ккал/моль, що наближено відповідає енергії дисоціації даного комплексу. З табл. 3 також видно, що зв'язки Cl(1)–N(2), Cl(1)–C(1) та еквівалентні їм характеризуються достатньо високими значеннями еліптичності (1.55 та 1.63 відповідно), що свідчить про значну динамічну

нестійкість даних взаємодій. Тобто, навіть незначних коливальних рухів атомів достатньо для того, щоб критична точка невалентного контакту (3, -1) та відповідна критична точка циклу типу (3, +3) могли злитись з утворенням виродженої нестабільної критичної точки, яка відповідає розриву зв'язку та зникненню відповідного циклу.

Ароматичність катіонів арендіазонію. Ароматичність – це поняття, що характеризує сукупність особливих ознак (критеріїв), а саме структурних, енергетичних і магнітних властивостей, а також особливостей реакційної здатності циклічних структур з системою спряжених зв'язків, які притаманні ряду циклічних молекул. Частина цих критеріїв має експериментальну, дослідну природу, але інша частина ґрунтується на квантовій теорії будови молекул. Для дослідження ароматичності органічних сполук була використана квантово-хімічна теорія незалежних від ядер хімічних зсувів (NICS) в наближенні GIAO.

Типово ароматичною сполукою є бензен. Утворення суцільної π -хмари з рівномірним розподілом електронної густини між усіма шістьма атомами Карбону надає особливі властивості бензену, так званий ароматичний характер, або ароматичність.

Логічно передбачити, що замісники будуть впливати на розподіл електронної густини в ароматичному ядрі, а відповідно і на величину діаманітних кільцевих струмів. Кількісно величину діаманітних кільцевих струмів можна охарактеризувати за допомогою індексів NICS(n), де n – відстань від точки, в якій розраховується тензор магнітного екранування до центру циклу. Для досліджуваних катіонів були розраховані значення NICS(0) та NICS(1). Для виконання цього завдання нами була розроблена оригінальна методика розрахунку NICS(0) та NICS(n) на основі пошуку центру циклу в рамках теорії Бейдера «Атоми в молекулах». Координати центру циклу розраховані нами як координати критичної точки циклу типу (3, +1), тобто мінімуму електронної густини $\rho(\mathbf{r})$ циклу (виконується умова $\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0$).

Для порівняння ароматичності досліджуваних заміщених арендіазонію, ми взяли за еталон розраховане значення NICS(0) для молекули бензену, яке рівне -8.03 м. ч. (мільйонна частка) [25]. Для катіону арендіазонію значення індексу NICS(0) дещо нижче і становить -8.74 м. ч. (табл. 4), що свідчить про збільшення величини кільцевих струмів всередині циклу. Цей факт можна пояснити поляризацією та деформацією π -електронного секстету.

Таблиця 4

Значення незалежних від ядер хімічних зсувів (NICS(0), NICS(1) м. ч.), розраховані методом DFT/B3LYP/6-311++G(d, p)

R	NICS(0)	NICS(1)	R	NICS(0)	NICS(1)
1	-12.97	-11.19	15	-9.34	-10.12
2	-8.20	-6.20	16	-8.05	-9.03
3	-8.60	-9.54	17	-8.25	-8.85
4	-8.98	-9.34	18	-8.93	-9.57
5	-10.02	-10.11	19	-8.99	-9.89
6	-9.06	-9.09	20	-9.54	-9.23
7	-9.48	-9.26	21	-10.46	-10.27
8	-7.99	-9.07	22	-6.47	-6.88
9	-8.29	-8.89	23	-10.20	-8.26
10	-10.11	-10.22	24	-7.72	-8.05
11	-7.93	-8.12	25	-8.16	-8.26
12	-8.25	-8.28	26	-8.79	-9.63
13	-9.15	-10.05	27	-8.74	-9.62
14	-7.86	-8.62			

На основі значень NICS(0) ми провели порівняння ароматичності катіонів арендіазонію із замісниками в ароматичному ядрі з незаміщеним катіоном фенілдіазонію. З табл. 4 видно, що найменші ароматичні властивості за магнітним критерієм характерні для катіону 4-амінофенілдіазонію (NICS(0) = -6.47 м. ч.). Більш сильна ароматичність за магнітним критерієм спостерігається, в загальному випадку, для катіонів, заміщених електронноакцепторними замісниками: **(1)** (NICS(0) = -10.46 м. ч.), **(5)** (NICS(0) = -10.02 м. ч.), **(10)** (NICS(0) = -10.11 м. ч.), **(23)** (NICS(0) = -10.20 м. ч.), **(20)** (NICS(0) = -9.54 м. ч.) та **(15)** (NICS(0) = -9.34 м. ч.). Зазначимо, що в найбільшій мірі за магнітним критерієм ароматичні властивості виражені у катіона 2,4,6-тринітрофенілдіазонію (NICS(0) = -12.97 м. ч.).

Таким чином, застосування критерію NICS(0) до солей діазонію доводить наявність у цих катіонів поляризованої деформованої π -молекулярної хмари, яка в середовищі зовнішнього магнітного поля створює власне локальне магнітне поле, яке за напруженістю вище ніж для молекули бензену.

Висновки

Результати квантово-хімічних розрахунків рівноважних геометричних параметрів для серії катіонів арендіазонію показали, що всі досліджувані структури мають плоску будову або площину симетрії. Фрагмент C–N \equiv N в катіонах арендіазонію зазвичай має лінійну будову, за виключенням катіонів 2-нітро- та 2-(етоксикарбоніл)фенілдіазонію, що пов'язано з наявністю у них внутрішньомолекулярних контактів O \cdots N між атомом Оксигену замісника в *орто*-положенні та внутрішнім атомом Нітрогену діазогрупи. Для трьох зазначених катіонів проведено детальний аналіз топологічних параметрів невалентних взаємодій O \cdots N. Показано, що дані контакти відповідають взаємодії замкнених оболонки і загалом можуть бути класифіковані як орієнтаційні ван-дер-ваальсові зв'язки. Наявність даних зв'язків стабілізує конформаційне положення замісника в *орто*-положенні та зумовлює викривлення фрагменту CNN (відхилення від лінійності складає близько 9°).

Топологічний аналіз розподілу електронної густини за методом Бейдера для трикомпонентного комплексу [CuCl₄]²⁻ · 2PhN₂⁺ показав, що кожен з двох катіонів фенілдіазонію хімічно зв'язаний з аніоном [CuCl₄]²⁻ трьома слабкими невалентними зв'язками. За знаком та величиною Лапласіану та електронної енергії в критичних точках, всі нековалентні зв'язки відповідають взаємодії замкнених оболонки, а хімічне зв'язування обумовлюється взаємною електростатичною поляризацією взаємодіючих атомів.

Аналіз ароматичності катіонів арендіазонію за магнітним критерієм доводить наявність в них діатропних кільцевих струмів за рахунок спряження по σ -скелету та π -електронному секстету. Розраховані значення NICS(0) та NICS(1) строго корелюють зі структурними параметрами діазокатіонів, тому встановлення природи електронно-структурних залежностей та взаємозв'язку «ароматичність-реакційна здатність» становить науковий інтерес для подальших досліджень.

Список використаної літератури

1. Zollinger H. Diazo Chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic Compounds / H. Zollinger.— Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1994. — 453 p.
2. Müller U. New insights about diazonium salts as cationic photoinitiators / U. Müller, A. Utterodt, W. Mörke [et al.] // J. Photochem. Photobiol. A — 2001. — Vol. 140, N 1. — P. 53–66.
3. Pankratov A. N. Quantitative structure-property relationships for aryldiazonia / A. N. Pankratov, O. I. Zhelezko // Int. J. Mol. Sci. — 2002. — Vol. 3, N 7. — P. 822–855.

4. Pankratov A. N. Quantitative Structure-Property Relationships in the Series of Diazonium Cations, Intermediate Products in the Synthesis of Analytical Forms and Dyes / A. N. Pankratov // J. Anal. Chem. — 2005. — Vol. 60, N 2. — P. 130–136.
5. Whetsel K. B. The Infrared Spectra of Aryldiazonium Salts / K. B. Whetsel, G. F. Hawkins, F. E. Johnson // J. Am. Chem. Soc. — 1956. — Vol. 78, N 14. — P. 3360–3363.
6. Kazitsyna L. A. Correlation of the frequencies and intensities of the infrared bands of the diazonium group of aromatic diazonium compounds with substituent constants / L. A. Kazitsyna, L. D. Ashkinadze, O. A. Reutov // Russ. Chem. Bull. — 1967. — Vol. 16, N 3. — P. 685–686.
7. Kohn W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L. J. Sham // Phys. Rev. — 1965. — Vol. 140, N A 4. — P. A1133–A1138.
8. Cook D. B. Handbook of Computational Chemistry / D. B. Cook. — New York : Oxford University Press, 1998. — 743 p.
9. Cramer Chr. J. Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models / Chr. J. Cramer; 2nd ed. — Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2004. — 596 p.
10. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // J. Chem. Phys. — 1993. — Vol. 98, N 7. — P. 5648–5652.
11. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // Phys. Rev. B. — 1988. — Vol. 37, N 2. — P. 785–789.
12. Gaussian 03, Revision D.01 [Електронний ресурс] / M. J. Frisch [et. al.] // Gaussian, Inc. — Wallingford CT, 2004. — Режим доступу до програми: <http://www.gaussian.com/>.
13. Bader R. W. F. Atoms in molecules. A quantum theory / R. W. F. Bader. — Oxford: Calendon Press, 1990. — 436 p.
14. Espinosa E. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities / E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte // Chem. Phys. Lett. — 1998. — 285, N 3–4. — P. 170–173.
15. Keith T. A. AIMAll (Version 10.07.25), www.aim.tkgristmill.com, 2010.
16. Minaev B. F. DFT study of electronic properties, structure and spectra of aryl diazonium cations / B. F. Minaev, S. V. Bondarchuk, M. A. Girțu // J. Mol. Struct. THEOCHEM. — 2009. — Vol. 904. — P. 14–20.
17. Firme C. L. Relation between bond order and delocalization index of QTAIM / C. L. Firme, O. A. C. Antunes, P. M. Esteves // Chem. Phys. Lett. — 2009. — Vol. 468, N 4–6. — P. 129–133.
18. Bondarchuk S. V. About possibility of the triplet mechanism of the Meerwein reaction / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // J. Mol. Struct. THEOCHEM. — 2010. — Vol. 952. — P. 1–7.
19. Berisha A. Indirect Grafting of Acetonitrile-Derived Films on Metallic Substrates / A. Berisha, C. Combellas, F. Kanoufi et al. // Chem. Mater. — 2010. — Vol. 22, N 9. — P. 2962–2969.
20. Adenier A. Formation of Polyphenylene Films on Metal Electrodes by Electrochemical Reduction of Benzenediazonium Salts / A. Adenier, C. Combellas, F. Kanoufi et al. // Chem. Mater. — 2006. — Vol. 18, N 8. — P. 2021–2029.
21. Adenier A. Grafting of nitrophenyl groups on carbon and metallic surfaces without electrochemical induction / A. Adenier, E. Cabet-Deliry, A. Chauss et al. // Chem. Mater. — 2005. — Vol. 17, N 3. — P. 491–501.
22. Adenier A. Attachment of Polymers to Organic Moieties Covalently Bonded to Iron Surfaces / A. Adenier, E. Cabet-Deliry, T. Lalot et al. // Chem. Mater. — 2002. — Vol. 14, N 11. — P. 4576–4585.
23. Obushak M. D. Arenediazonium tetrachlorocuprates(II). Modification of the Meerwein and Sandmeyer reactions / M. D. Obushak, M. B. Lyakhovych, M. I. Ganushchak // Tetrahedron Lett. — 1998. — Vol. 39, N 51. — P. 9567–9570.
24. Minaev B. F. Structure and spectral properties of phenyldiazonium tetrachlorocuprate (II) / B. F. Minaev, S. V. Bondarchuk, A. Yu. Fesak // Russ. J. Appl. Chem. — 2010. — Vol. 83, N. 1. — P. 36–43.
25. Zhongfang C. Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion / C. Zhongfang, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. Ragué Schleyer // Chem. Rev. — 2005. — Vol. 105, N 10. — P. 3842–3888.

Одержано редакцією

16.11.2012

Прийнято до публікації

18.01.2013

Аннотация. Барышников Г. В., Бондарчук С. В., Минаев Б. Ф., Ковтун Л. В., Малахов А. М. Анализ ароматичности и функции распределения электронной плотности по методу Бейдера для замещенных катионов арилдiazония. Квантовохимическим методом B3LYP/6-311++G(d,p) проведен расчет собственных значений тензоров магнитного экранирования в приближении калибровочно-

независимых атомных орбиталей (GIAO) в позициях центра бензольного цикла и на расстоянии 3 Å от него с шагом 0.5 Å для серии замещенных катионов арилдиазония. На основе полученных данных исследованы ароматичность данных катионов и определена зависимость интенсивности кольцевых токов в ароматическом ядре от положения и природы заместителя. Для равновесной геометрии катионов арилдиазония и комплекса $[\text{CuCl}_4]^{2-} \cdot 2\text{PhN}_2^+$ (PhN_2^+ – катион фенилдиазония) проведен топологический анализ функций распределения электронной плотности $\rho(r)$ по методу Бейдера и установлены новые аспекты внутримолекулярной стабилизации исследуемых систем. На основе критериев Бейдера и Кремера-Крака для классификации межатомных взаимодействий установлена природа невалентных взаимодействий типа $\text{O} \cdots \text{N}$ (для о-замещенных диазокатионов), $\text{N} \cdots \text{Cl}$ и $\text{Cl} \cdots \text{H}$ (для трехкомпонентного комплекса $[\text{CuCl}_4]^{2-} \cdot 2\text{PhN}_2^+$). Представленная работа начинает серию будущих публикаций, посвященных исследованиям электронно-структурных зависимостей для ароматических диазосоединений.

Ключевые слова: катионы арилдиазония, тензор магнитного экранирования, кольцевые токи, невалентные взаимодействия, ароматичность.

Summary. Baryshnikov G. V., Bondarchuk S. V., Minaev B. F., Kovtun L. V., Malachov A. M. **Bader Analysis of the Aromaticity and Electron Density Distribution in Substituted Aryl Diazonium Cations.** *The eigenvalues of magnetic shielding tensors within the gauge independent atomic orbital approach (GIAO) at the benzene ring centers and at the 3 Å shifted positions with the increments of 0.5 Å have been calculated for a series of substituted aryl diazonium cations using the quantum-chemical method B3LYP/6-311++G(d,p). On the basis of the obtained data, the aromaticity of these cations has been studied. Also the correlations of the ring current intensities versus the nature and position of the substituents have been analyzed. For the stationary geometry of the aryl diazonium cations and the $[\text{CuCl}_4]^{2-} \cdot 2\text{PhN}_2^+$ complex (PhN_2^+ – phenyl diazonium cation) the topological Bader analysis of electron density distribution $\rho(r)$ has been performed. New aspects of intramolecular stabilization of the studied systems have been revealed. On the basis of the Bader and Cremer-Kraka criteria of interatomic interaction classification the non-valence interactions viz. the $\text{O} \cdots \text{N}$ (for ortho-substituted diazonium cations), the $\text{N} \cdots \text{Cl}$ and $\text{Cl} \cdots \text{H}$ (for ternary complex $[\text{CuCl}_4]^{2-} \cdot 2\text{PhN}_2^+$) have been carried out. With the present work we start a series of further publications dedicated to study of the electronic-structural relationships of aromatic diazo compounds.*

Keywords: aryl diazonium cations, magnetic shielding tensor, ring currents, non-valence interactions, aromaticity.