

МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И ИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗОТРИФУРОКСАНА*

Н. М. Барабошкин¹, И. Д. Нестеров², Т. С. Пивина³

Аннотация: С использованием методов моделирования кристаллического строения в атом-атомном приближении смоделированы упаковки бензотрифуроксана (БТФ) (C_{3h}) и его изомера (Cs), а также гибридная кристаллическая форма, содержащая одновременно обе молекулы. Результаты моделирования хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Показано, что термодинамически наиболее выгодной является кристаллическая форма с симметрией C_{3h}, далее идет гибридная и наименее выгодная форма изомера с Cs симметрией. Квантово-химическими методами исследованы процессы изомеризации и определена возможность как одно-, так и двухстадийного процессов изомеризации.

Ключевые слова: метод атом-атомных потенциалов; молекулярный электростатический потенциал; изомеризация бензофуороксанов; предсказание кристаллической структуры; нитрозо интермедиаты

DOI: 10.30826/CE20130313

Литература

1. Cady H., Larson A., Cromer D. The crystal structure of benzotrifuroxan (hexanitrosobenzene) // *Acta Crystallogr.*, 1966. Vol. 20. No. 3. P. 336–341. doi: 10.1107/s0365110x6600080x.
2. Hoffmann R., Gleiter R., Mallory F. Non-least-motion potential surfaces. The dimerization of methylenes and nitroso compounds // *J. Am. Chem. Soc.*, 1970. Vol. 92. No. 6. P. 1460–1466. doi: 10.1021/ja00709a002.
3. Golovina N., Titkov N., Raevskii A., Atovmyan L. Kinetics and mechanism of phase transitions in the crystals of 2,4,6-trinitrotoluene and benzotrifuroxane // *J. Solid State Chem.*, 1994. Vol. 113. No. 2. P. 229–238. doi: 10.1006/jssc.1994.1365.
4. Türker L. A DFT study on benzotrifuroxan and its isomers // *Polycycl. Aromat. Comp.*, 2010. Vol. 30. No. 1. P. 44–60. doi: 10.1080/10406631003608479.
5. Frisch M., Trucks G., Schlegel H., et al. Gaussian 09 Revision D. 01. — Wallingford, CT, USA: Gaussian Inc., 2009.
6. Bayly C., Cieplak P., Cornell W., Kollman P. 1993. A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: The RESP model // *J. Phys. Chem.*, 1993. Vol. 97. No. 40. P. 10269–10280. doi: 10.1021/j100142a004.
7. Stone A. Distributed multipole analysis, or how to describe a molecular charge distribution // *Chem. Phys. Lett.*, 1981. Vol. 83. No. 2. P. 233–239. doi: 10.1016/0009-2614(81)85452-8.
8. Дзябченко А. В. Мультипольная аппроксимация электростатического потенциала молекул // *Ж. физ. химии*, 2008. Т. 82. № 5. С. 875–884.
9. Coombes D., Price S., Willock D., Leslie M. Role of electrostatic interactions in determining the crystal structures of polar organic molecules. A distributed multipole study // *J. Phys. Chem.*, 1996. Vol. 100. No. 18. P. 7352–7360. doi: 10.1021/jp960333b.
10. Дзябченко А. В. От молекулы к твердому телу: предсказание структур органических кристаллов // *Ж. физ. химии*, 2008. Т. 82. № 10. С. 1861–1870.
11. Fletcher R. FORTRAN subroutines for minimization by quasi-Newton methods. — U.K., 1972.
12. Uematsu S., Akahori Y. NMR study of the intramolecular nonmutual exchange of 5-halobenzofuroxan. II. Mechanism of ring opening reaction // *Chem. Pharm. Bull.*, 1978. Vol. 26. No. 1. P. 25–32. doi: 10.1248/cpb.26.25.
13. Gasco, A., Boulton A. Furoxans and benzofuroxans // *Adv. Heterocycl. Chem.*, 1981. Vol. 29. No. C. P. 251–340. doi: 10.1016/S0065-2725(08)60789-8.

Поступила в редакцию 12.08.2020

*Моделирование кристаллических структур проводилось с привлечением ресурсов «МВС100К» МСЦ РАН. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90230.

¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, nikitabaraboshkin@gmail.com

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, idnesterov@gmail.com

³Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, tsp@ioc.ac.ru