

1. Исследование ЯМР-параметров π-сопряженных полифторированных карбокатионов.
2. Фадеев Д.С., Чуйков И.П., Маматюк В.И.
3. Фадеев Дмитрий Сергеевич
Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН.
630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 9.
e-mail: dsf@nioch.nsc.ru.
4. I. *Постановка задачи.* Выбор уровня теории и расчет констант спин-спинового взаимодействия (КССВ), а также химических сдвигов (ХС) ^{13}C и ^{19}F в ряду π-сопряженных полифторированных карбокатионов и их предшественников, сопоставление полученных результатов с экспериментальными данными.
II. *Современное состояние проблемы.* Современный уровень теории и высокие вычислительные мощности позволяют надежно предсказывать спектральные параметры данного класса соединений, что в свою очередь позволяет отказаться от используемых аддитивных и эмпирических схем с высокой погрешностью.
III. *Основные результаты.* Показано, что уровень теории функционала электронной плотности GIAO-DFT с функционалом PBE в сочетании с базисом Λ22 [1,2,3] наиболее подходит для расчета химических сдвигов ^{13}C и ^{19}F в этих соединениях. Расчет ХС проведен как в газовой фазе, так и с прямым учетом растворителя, что благотворно отразилось на точности предсказания ХС. Показано также, что данный уровень теории применим для предсказания ХС ^{13}C и ^{19}F перфторированных аллильного, бензильного, бензолониевого и нафталинонииевого катионов.
Проведен расчет констант спин-спинового взаимодействия ^{13}C - ^{19}F и ^{19}F - ^{19}F для некоторых пара-замещенных бензильных катионов на различном уровне теории. Показано, что расчет как прямых, так и дальних КССВ ^{13}C - ^{19}F и ^{19}F - ^{19}F с точностью, достаточной для итерации спектров исследуемых соединений возможно выполнять на уровне теории поляризационного пропагатора второго порядка SOPPA, а также для дальних КССВ (>3 связей) на уровне DFT с функционалом PBE. При этом были применены стандартные базисные наборы функций из библиотеки программы Dalton-2.0 [4]. Для атомов фтора использовался контрактированный корреляционно-согласованный трехкратно-расщепленный поляризационно-диффузный базис Зауэра [5].
На основе теоретического расчета интерпретированы экспериментальные спектры ^{19}F и ^{13}C некоторых пара-замещенных перфторбензильных катионов. Получен полный набор констант спин-спинового взаимодействия ^{19}F - ^{19}F и ^{13}C - ^{19}F , а также химических сдвигов ядер фтора и углерода для H-, F-, Cl-, Br-, CH_3 -, OCH_3 - производных.
Литература:
 1. а) Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. - 1997. - V. 281. - N 1-3. - P. 151-156. б) D. N. Laikov, Yu. A. Ustynyuk // Izv. Akad. Nauk Ser. Khim. - 2005. - N 54. - P. 820-826.
 2. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. - 1996. - V. 77. - N 18. - P. 3865-3868.
 3. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. - 2005. - V. 416. - N 1-3. - P. 116-120.
 4. <http://dirac.chem.sdu.dk/daltonprogram.org/>
 5. Provasi P.F., Aucar G.A., Sauer S.P.A // J. of Phys. Chem. A - 2004. - V. 108. - N 25. - P. 5393-5398.IV. *Эффект от использования кластера.* Проведение расчетов на кластере ИВЦ НГУ позволило намного сократить расчетное время путем распараллеливания вычислительных процессов, либо путем одновременного запуска нескольких однотипных задач. Хорошо организованный удаленный доступ позволил не прерывать работу на время командировок и отпусков.
V.

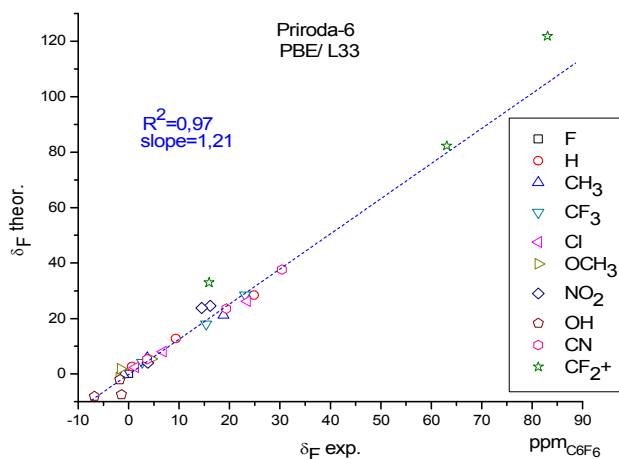


Рисунок 1. Сопоставление экспериментальных и расчетных значений химических сдвигов ^{19}F для исследуемых пентафторбензолов. Коэффициент корреляции R^2 и наклон аппроксимирующей прямой построены без учета значений ХС для перфторбензильного катиона ($X = \text{CF}_2^+$).

5. *Перечень публикаций, содержащих результаты работы.* Результаты расчётов, проведенных на вычислительной системе ИВЦ НГУ представлялись в докладе V Всероссийской конференции "Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях", Казанский Федеральный университет, 20-22 апреля 2011г. Готовится к публикации 3 статьи в российские и зарубежные научные издания. Ссылки на ИВЦ НГУ будут обязательно!
6. *Впечатления от работы вычислительной системы и деятельности ИВЦ НГУ.* Впечатления от работы кластера ИВЦ НГУ только самые хорошие. Хочу поблагодарить администраторов центра за высококлассную работу, а также их отзывчивость.