

УДК 546.1

ХАРАКТЕРИСТИКИ КОВАЛЕНТНЫХ И ГАЛОГЕННЫХ СВЯЗЕЙ МОЛЕКУЛ ЙОДА В КЛАСТЕРНОМ ПОДХОДЕ

С.Э. Насибуллина, Л.М. Булатова, Е.В. Барташевич

Выполнено теоретическое исследование характеристик ковалентных связей и нековалентных взаимодействий между атомами йода в структурах кластеров, состоящих из нескольких молекул I₂. Показано, что электронная плотность и плотности потенциальной и кинетической энергии в критических точках связей йода существенно меньше варьируют под влиянием вторичных взаимодействий, чем величины одноэлектронного потенциала, индексы де-локализации электронов и атомной дипольной поляризации.

Ключевые слова: йод, нековалентные взаимодействия, галогенные связи, одноэлектронный потенциал.

Комплексы молекулярного йода с органическими соединениями отличаются структурным многообразием и имеют широкое практическое применение. Комплексы йода с органическими гетероциклическими соединениями, такими как замещенные феназины, тетрагидрофульвалены, представляют огромный интерес, так как обладают свойством электрической проводимости. Преимуществом медицинских препаратов молекулярного йода является широчайший спектр их противомикробного действия, а также отсутствие развития резистентности микроорганизмов к элементарному йоду.

Отличительной особенностью межмолекулярных взаимодействий с участием молекул йода и других галогенов является их способность формировать галогенные связи [1], которые выполняют важную структурообразующую функцию. Галогенная связь формируется между атомами-донорами электронов и атомами галогенов, которые выступают акцепторами электронов, благодаря наличию у них области повышенного электростатического потенциала, формирующейся на продолжении ковалентной связи галогена [2]. Среди всех галогенов наибольшей анизотропией электростатического потенциала обладают ковалентно связанные атомы йода. Галогенные связи йода являются предметом пристального внимания в области инженерии кристаллов.

Свойства ковалентных и галогенных связей с успехом могут изучаться с позиций QTAIM (Квантовой теории атомов в молекулах) [3]. Данный подход включает топологический анализ функции электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, полученной с помощью квантово-химических расчетов или в ходе прецизионного дифракционного эксперимента. Плотности электронной энергии, вычисленные в критических точках электронной плотности $\rho(\mathbf{r}_b)$, отвечающих связям, могут служить удобными характеристиками связей и использоваться для сравнения их прочности. Распределение лапласиана электронной

плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ обычно наглядно иллюстрирует области концентрации электронов в атомных бассейнах, которые позволяют увидеть валентные оболочки атомов и выделить области наибольшего и наименьшего экранирования ядра внешней электронной оболочкой.

Лапласиан электронной плотности был одной из первых функций, которая объяснила структуру и организацию нековалентных взаимодействий в кристалле Cl_2 [4]:

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2}$$

К сожалению, распределение лапласиана электронной плотности, вычисляемое для атомов йода во многих популярных базисных наборах, не информативно в отношении внешних электронных оболочек [5]. Поэтому для описания нековалентных взаимодействий йода используют функцию функция одноэлектронного потенциала $P(\mathbf{r})$ [6]:

$$P(\mathbf{r}) = \frac{1}{4} \frac{\nabla^2\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} - \frac{1}{8} \left[\frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})} \right]^2$$

Основная цель данной работы заключается в теоретическом исследовании характеристик ковалентных связей и нековалентных взаимодействий между атомами йода в структурах кластеров, состоящих из нескольких молекул I_2 . Рассматриваются одноэлектронный потенциал, индексы делокализации электронов и атомная дипольная поляризация, электронная плотность, плотности потенциальной и кинетической энергии в критических точках ковалентной связи йода, находящейся под влиянием варьлирующихся нековалентных взаимодействий.

Определение геометрии стационарных состояний для молекулярных кластеров йода, моделирующих фрагменты упаковок, наблюдаемых в йодсодержащих кристаллах, выполнялась методом Кона-Шэма, с использованием функционала B3LYP и базисного набора 6-311G(d) в программе Firefly [7]. Для всех систем проводился анализ гармонических частот, который показал, что структуры отвечают локальным минимумам полной энергии. Все вычисления характеристик в критических точках связей, а также топологический анализ электронной плотности выполнены с помощью пакетов компьютерных программ AIMALL [8] и Multiwfn [9].

Рассмотрим закономерности изменений индексов делокализации в молекуле йода $\delta(I, I)$ для молекулярных кластеров, являющихся фрагментами упаковок, наблюдаемых в кристалле. В рассматриваемый ряд вошли кластеры из взаимодействующих молекул йода.

Пронаблюдаем, как изменяется индекс делокализации $\delta(I_1, I_2)$ I_1 – I_2 ковалентной связи в молекуле йода, при ее вовлечении в нековалентные взаи-

модействия. Для этого проанализируем изменение характеристик этих связей в нескольких электронейтральных кластерах, состоящих из нескольких молекул йода и отличающихся структурной конфигурацией (рис. 1.). В нашем случае максимально насыщенный нековалентными взаимодействиями кластер содержит 7 молекул йода ($7I_2$), образующих укладку, подобную слою молекул, формируемых в кристалле йода. Два других кластера различаются тем, что либо один ($3I_2$), либо оба атома ($I_2 \cdot 2I_2$) центральной молекулы йода вовлечены в нековалентные взаимодействия с соседними молекулами.

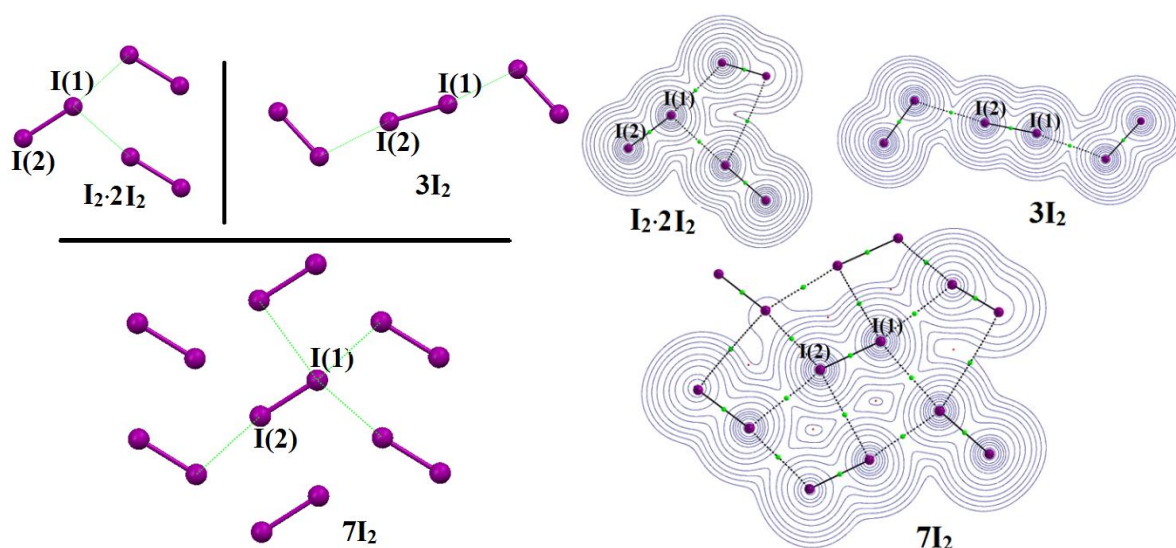


Рис. 1. а) Структура кластеров из взаимодействующих молекул йода, б) контуры электронной плотности, связевые пути и критические точки электронной плотности

Таблица 1
Индексы делокализации электронов, характеристики в критических точках ковалентных связей йода (ат. ед.), межатомные расстояния (Å)

Кластер	$\delta(I1, I2)$	$\rho(\mathbf{r}_b)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$	$P(\mathbf{r}_b)$	$g(\mathbf{r}_b)$	$v(\mathbf{r}_b)$	R I1–I2
I_2	1,335	0,068	-0,004	-0,015	0,0198	-0,0406	2,7375
$I_2 \cdot 2I_2$	1,263	0,067	-0,001	-0,004	0,0195	-0,0391	2,7570
$3I_2$	1,248	0,066	-0,000	-0,000	0,0192	-0,0385	2,7642
$7I_2$	1,195	0,065	0,002	0,009	0,0192	-0,0378	2,7760

Как показывает таблица 1, характер вовлеченности молекулы в нековалентные взаимодействия существенно сказывается на величинах индексов делокализации связи I1–I2. Разность индексов делокализации для связи I1–I2 в структуре $7I_2$ и в изолированной молекуле йода достигает $\Delta\delta = 0,140$, что сопоставимо по величине с индексом делокализации типичных галогенных связей I...I ($\delta = 0.179$) в этом же кластере. Таким образом, при учете внутрислоевых взаимодействий наблюдается существенное понижение ве-

личины $\delta(I1, I2)$ для ковалентной связи в молекуле йода. Индексы локализации $\lambda(I1)$ рассматриваемого атома йода (I1) понижаются при вовлечении атома I1 в нековалентные взаимодействия очень слабо (всего на 0,4 %). Таким образом, индексы делокализации связей I1–I2 очень чувствительны к вовлеченности молекулы йода в нековалентные взаимодействия.

В кластерах $3I_2$, $I_2 \cdot 2I_2$, $7I_2$ электронная плотность в критических точках связей I1–I2 варьирует очень слабо ($\pm 0,002$ ат. ед.). В то же время, лапласиан $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$ в критической точке электронной плотности для I1–I2, в рассмотренном ряду меняет знак, становясь положительным в кластере со множественными взаимодействиями $7I_2$.

Данные таблицы 1 показывают, что одноэлектронный потенциал $P(\mathbf{r}_b)$ для связей I1–I2 в ряду I_2 , $3I_2$, $I_2 \cdot 2I_2$, $7I_2$ коррелирует с величинами $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$. Однако для полного ряда связей йода I–I/...I в более широком диапазоне, включающем ковалентные связи, эти функции ведут себя по-разному в зависимости от длин связей и типа взаимодействий йода (рис. 2).

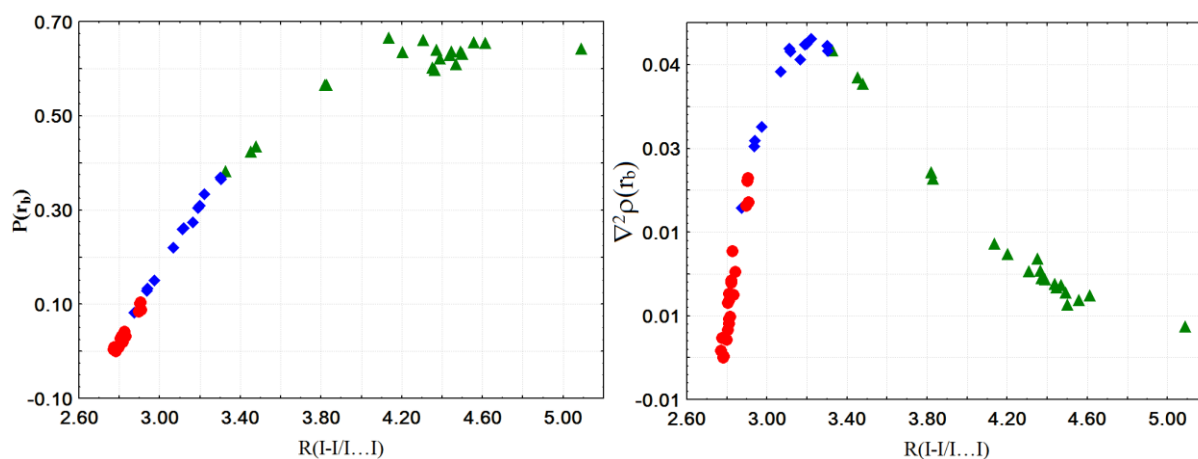


Рис. 2. Одноэлектронный потенциал $P(\mathbf{r}_b)$ (а) и лапласиан $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$ (б) в критических точках электронной плотности в йодсодержащих кластерах в зависимости от расстояний $R(I-I/...I)$

По данным таблицы 1 плотность кинетической энергии электронов $g(\mathbf{r}_b)$ в критической точке ковалентной связи йода I1–I2 меньше зависит от вовлеченности молекул в нековалентные взаимодействия, тогда как плотность потенциальной энергии $v(\mathbf{r}_b)$ существенно зависит от этого фактора. Это наблюдение согласуется с тезисом о том, что величина $g(\mathbf{r}_b)$ является подходящим дескриптором для построения корреляционных зависимостей «топологические характеристики – физико-химическое свойство». В условиях использования моделей, типа корреляции Эспинозы [10], разработанной для водородных связей, величина $g(\mathbf{r}_b)$ будет более устойчивым фактором в моделях при вариациях окружения рассматриваемой молекулы.

Таблица 2

Индексы локализации электронов, атомный заряд (ϱ), полная, внутри- и межатомная дипольная поляризация (ат. ед.)

Кластер	$\lambda(\Pi)$	L%	Q(Π)	M(Π)	M ^{intra} (Π)	M ^{inter} (Π)
I ₂	52.33	98.74	0.0000	0.2059	0.2059	0.0000
I ₂ ·2I ₂	52.25	98.58	-0.0046	0.1007	0.1839	0.2774
3I ₂	52.30	98.62	-0.0362	0.0714	0.1866	0.1166
7I ₂	52.11	98.32	0.0047	0.1652	0.1450	0.0573

Важно отметить, что полная атомная дипольная поляризация йода M(Π) (см. табл. 2), которая, как продемонстрировано в работе [11], является дескриптором прочности галогенных связей йода в условиях множественных нековалентных взаимодействий, существенно варьируется в рассматриваемом ряду. По сравнению с изолированной молекулой I₂, при учете влияния двух соседних молекул в 3I₂, величина полного атомного дипольного момента M(Π) падает почти вдвое и растет в сформировавшемся симметричном окружении в комплексе 7I₂.

Таким образом, использование димерных или кластерных моделей при сравнении свойств связей йода I–I/I...I, требует полного учета влияния на рассматриваемую молекулу её окружения, с которым она образует нековалентные взаимодействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

Библиографический список

1. Desiraju, G.R. Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013) / G.R. Desiraju, P.S. Ho, L. Kloo, A.C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, A.P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85. No. 8. Pp. 1711–1713.
2. Politzer, P. Perspectives on halogen bonding and other σ -hole interactions: Lex parsimoniae (Occam's Razor) / P. Politzer, K.E. Riley, F.A. Bulat, J.S. Murray // Comput.Theor.Chem. 2012. V. 998. P. 2.
3. Бейдер, Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория / Р. Бейдер. – М.: Мир, 2001. – 532 с.
4. Tsirelson, V.G. Topological definition of crystal structure: determination of the bonded interactions in solid molecular chlorine/ V.G. Tsirelson, P.-F. Zou, T.-H. Tang, R.F.W.Bader // Acta Crystallogr. A. 1995. V. 51. Pp. 143–153.
5. Kohout, M. Contribution to the electron distribution analysis. I. Shell structure of atoms / M. Kohout, A. Savin, H. Preuss // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. Pp. 1928–1941.
6. Hunter, G. Conditional probability amplitudes in wave mechanics / G.Hunter // Int.J.Quant.Chem. 1975. V. 9. Pp. 237–242.
7. Granovsky, A.A. Firefly. – URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
8. Keith, T.A. (2013) AIMALL, Version 13.10.19. Professional.

9. Lu, T. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer / T. Lu, F. Chen // *J. Comp. Chem.* 2012. V. 33. Pp. 580–592.

10. Espinosa, E. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities / E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 285. – Pp. 170–173.

11. Bartashevich, E.V. Atomic Dipole Polarization in Charge-Transfer Complexes with Halogen Bonding / E.V. Bartashevich, V.G. Tsirelson // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. Pp. 2530–2538.