

# ГАЛОГЕННЫЕ СВЯЗИ ЙОДА В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ И КРИСТАЛЛАХ В КОНТЕКСТЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ QTAIMC, NCI И IQA

Барташевич Е.В., Цирельсон В.Г.

Южно-Уральский государственный университет «ЮУрГУ» (НИУ)  
Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева

Определение галогенной связи вошло в номенклатуру IUPAC лишь в 2013 году: «Галогенная связь характеризуется наличием притяжения между электрофильной областью атома галогена в молекулярной структуре и нуклеофильной областью в другой или этой же молекуле» [1]. Из этого следует, что изучение структурной организации соединений с галогенными связями необходимо вести на субатомном уровне, предполагая, что отдельные локальные области атомов галогенов характеризуются своим собственным специфическим проявлением электронных свойств. Типичную галогенную связь обычно представляют, рассматривая группу  $D \dots Hal-X$ . Донором галогенной связи называют фрагмент  $Hal-X$ , где  $Hal$  – любой атом галогена с локальной областью на продолжении ковалентной связи, обедненной электронами, а  $X$  – атом или группа, связанная с галогеном ковалентной связью. Молекула  $I_2$  формирует комплексы с галогенными связями, в которых йод действует как акцептор электронной плотности. Типичные галогенные связи йода занимают промежуточное положение между очень прочными связями в триодид-анионе  $I_3^-$  и очень слабыми контактами  $I \dots I$  в кристаллах, носящими ван-дер-ваальсов характер. Полийодиды, состоящие, как правило, из цепочек с фрагментами  $[mI \dots nI_2]$ , обеспечивают свойства эластичности материалов. Основным структурообразующим синтоном в таких соединениях выступают галогенные связи йода, усиленные зарядом.

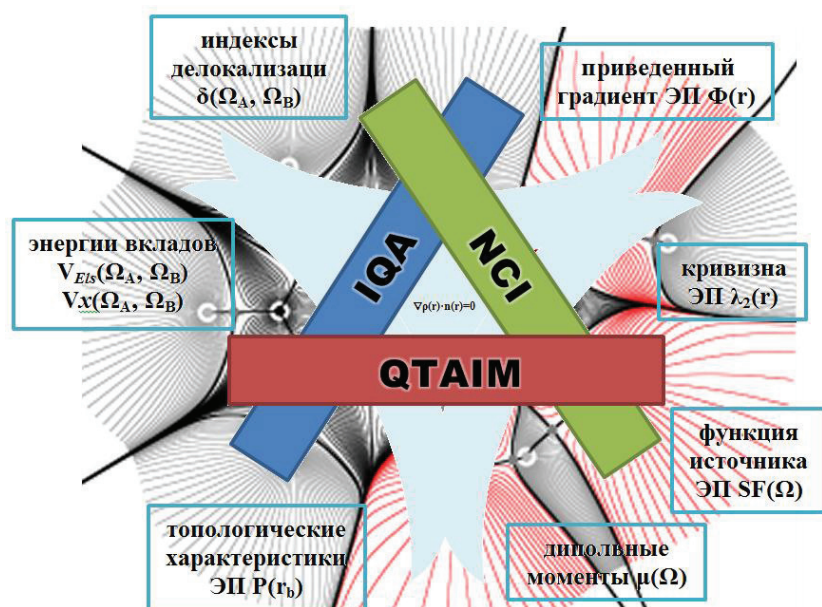


Рис. 1. Инструменты анализа нековалентных взаимодействий и галогенных связей

Установление взаимосвязи между силой галогенных связей и свойствами критически важно для поиска новых функциональных материалов. Между тем, осознанный инжиниринг таких материалов находится в зачаточном состоянии из-за недостаточной изученности природы свойств галогенных связей. Поэтому квантово-химические исследования специфических нековалентных взаимодействий, таких как галогенные, халькогенные, пниктогенные связи призваны обеспечить отправную модель для развития этого направления.

К числу широко применяемых методов, базирующихся на исследовании свойств функций, связанных с распределением электронной плотности (ЭП), относятся квантовая теория атомов в молекулах и кристаллах (Quantum Theory of Atoms In Molecules and Crystals, QTAIMC) [2], метод идентификации нековалентных взаимодействий (Non-Covalent Interactions, NCI) [3] а также метод взаимодействующих атомов (Interacting Quantum Atoms, IQA) [4]. Все они в качестве основы используют элементы топологического анализа ЭП [5], который позволяет построить уточненную

модель химической структуры молекулы, комплекса или кристалла, а также охарактеризовать её свойства. QТАИМС рассматривает атомы в молекулах и кристаллах и взаимодействия между ними, отождествляемые со связевыми путями. Для этого используют анализ градиентного поля ЭП и лапласиана ЭП, а также локальные значения потенциальной и кинетической энергии в критических точках связей, отвечающих межатомным взаимодействиям. Метод NCI также опирается на электронную плотность и приведенный градиент электронной плотности  $\Phi(\mathbf{r})$ . Области с низкими значениями  $\Phi(\mathbf{r}) \neq 0$  позволяют выявить пустоты упаковки в кристаллах. Для этого в трехмерном пространстве графически визуализируют 3D-изоповерхности в окрестностях минимумов  $\Phi(\mathbf{r})$ , ограничивая их заданным контуром. Компактную информацию о нековалентных взаимодействиях в NCI обеспечивают диаграммы  $\Phi(\mathbf{r})-\text{sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$ , где  $\lambda_2(\mathbf{r})$  – второе собственное число гессиана ЭП, характеризующее её кривизну в точке  $\mathbf{r}$  вдоль одного из ортогональных направлений в межатомном пространстве.

Метод IQA основан на выделении парных энергетических вкладов в атомные взаимодействия, используя разделение сложной системы – молекулы или комплекса – на атомные бассейны по правилам QТАИМС. Энергетические характеристики взаимодействий получают, интегрируя операторы энергии по парам атомных бассейнов. Концептуальное отличие IQA от QТАИМС состоит в том, что этот метод не использует понятия связевого пути; вместо этого, он опирается на принцип, подразумевающий, что все пары атомов в системе взаимодействуют между собой в силу делокализации электронных волновых функций. Обобщенная характеристика о методах, привлекаемых для сравнения результатов, полученных при описании галогенных связей в комплексах и кристаллах, представлена в таблице.

Сопоставление методов, основанных на разных представлениях: атомистических и орбитальных в отношении характеристик нековалентных взаимодействий

Заложенные в основе метода представления	Атомистические			Орбитальные	
	QТАИМС	NCI	IQA	NBO	SAPT
возможности					
Вычисление энергии связи	–	–	+	+	+
Декомпозиция энергии на компоненты	–	–	+	–	+
Наглядность при локализации связи	+	+	–	–	–
Возможность классификации связей	–	+	–	+	+
Применимость для кристаллов	+	+	–	–	–
Фактор стоимости расчетов	–	–	+	–	+

В качестве объектов исследования мы рассматриваем бифуркатные комплексы с галогенными связями  $N...Hal...N$ , формируемые азотистыми основаниями [6]; внутри- и межмолекулярные взаимодействия  $D...Hal-C$  в комплексах и кристаллах галогентринитрометанов [7]. В кристаллах трийодидов  $C_{12}H_{11}INS^+I_3^-$  и комплексных йодидах  $2(C_{12}H_{11}INS^+I_3^-) \cdot I_2$  и  $C_{12}H_9INO^+I_3^- \cdot I_2$  [8-12] мы анализируем характеристики галогенных связей  $\Gamma...I$ , усиленных зарядами, и другие нековалентные взаимодействия йодных субъединиц. Наши исследования сосредоточены на субатомном уровне описания свойств галогенных связей в ряду от хлора до йода и методах моделирования, позволяющих изучать особенности континуального распределения электронной плотности. При анализе электронных свойств галогенных связей использованы следующие подходы к квантово-химическому моделированию. Оптимизация геометрии структур молекулярных комплексов проводилась методами Кона-Шэма B3LYP/6-311G(d,p) и B3LYP/DZPDKH до локализации стационарного состояния,

заданного условием градиента энергии не более  $0.9 \times 10^{-5}$  ат. ед. в программе Firefly 8.0.1 [13]. Периодические 3D расчеты кристаллических моно- и олигоидов комплексного строения проведены методом Кона-Шэма в приближении B3LYP, с базисом-аналогом DZVP для атома йода [14] и базисом Гатти для атомов C, H, N, O, S [15]. Использовалась программа CRYSTAL14 [16]. В качестве отправной точки при оптимизации структур брались данные PCA. Во всех случаях производился контроль отсутствия мнимых частот.

Известно, что рассмотрение систем, включающих атомы Br и I, требует учета релятивистских эффектов, играющих существенную роль в формировании свойств материалов. Для этой цели мы рекомендуем базисный набор, разработанный по схеме Дугласа-Кролла-Гесса [17], который, как мы убедились, повышает точность расчетов и приближает их результаты к экспериментальным данным.

В данной лекции мы представим сравнительный анализ указанных методов изучения галогенных связей йода на примере рассмотрения особенностей строения молекулярных комплексов и кристаллов, содержащих разнообразные по силе и характеру взаимодействия с участием атомов йода. Последние можно разделить на группы: 1) ковалентная связь йода в молекуле, вовлеченной в молекулярный комплекс; 2) типичные галогенные связи  $D \dots I-X$ ; 3) галогенные связи, усиленные зарядами  $\Gamma \dots I$ ; 4) слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия  $I \dots I$ .

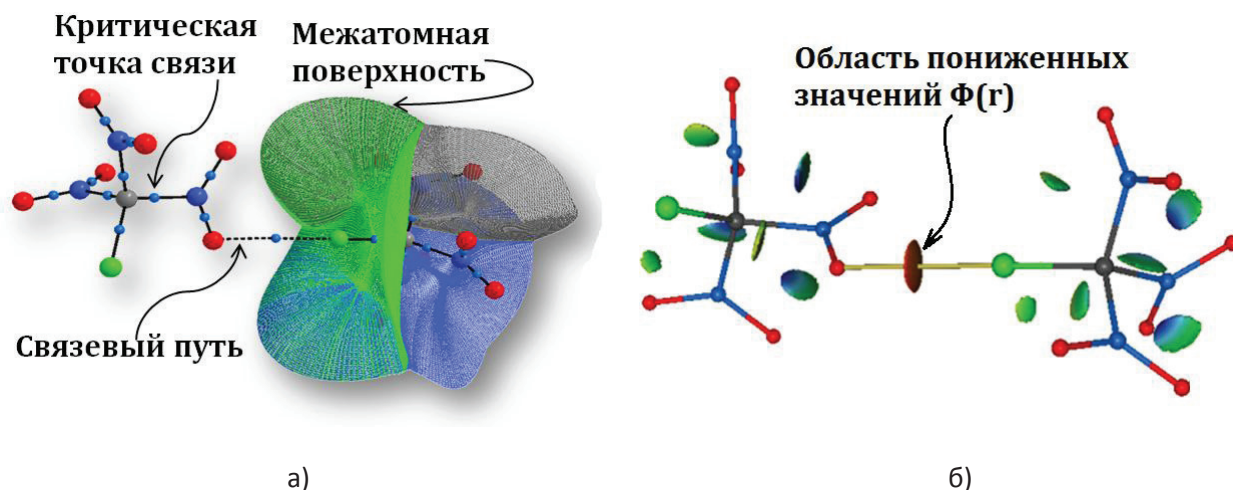


Рисунок 2. а) Межатомные поверхности, отвечающие условию нулевого потока вектора градиента ЭП, критические точки связей и связевые пути; б) области пониженного приведенного градиента электронной плотности с контурами  $\Phi(\mathbf{r})=0.5$  в димере хлортринитрометана, молекулы которого связаны галогенной связью

Как известно, типичные галогенные связи идентифицируются взаимосогласованной ориентацией локальных областей концентрации и деконцентрации электронной плотности взаимодействующих атомов. На примере кристаллов тиазоло(азино)хинолиниевых трийодидов  $Cat^+I_3^-$  и комплексных йодидов  $2(Cat^+I_3^-) \cdot I_2$  мы показываем, что, наряду с молекулярным электростатическим потенциалом (МЭП) и функцией локализации электронов (ELF), одноэлектронный потенциал  $P(\mathbf{r})$  также наглядно локализует область деконцентрации электронов на линии продолжения ковалентной связи галогена. То есть, функция  $P(\mathbf{r})$  отражает соответствующее локальное ослабление экранирования положительного заряда ядра галогена валентными электронами. Помимо этого, на примере галогенных связей в полийодидных цепочках  $I_3^- \dots I_2 \dots I_3^-$  кристаллов нами показано, что суперпозиция градиентных полей ЭП и МЭП может рассматриваться в качестве устойчивого критерия сформировавшейся галогенной связи. Такая суперпозиция локализует область ЭП в атомном бассейне  $\Omega(\Gamma)$ , которая притягивается к ядру в атоме йода  $\Omega(I)$ , принадлежащего соседней молекуле  $I_2$ .

Оказывается, что в системах со сложной кривизной ЭП, формирующейся под влиянием множественных атомных взаимодействий, таких, например, как в молекулах галогентринитрометанов  $\text{HalC}(\text{NO}_2)_3$ , связывающие (по данным других подходов) взаимодействия  $\text{Hal}\dots\text{O}$  с позиций QТАИМС определить не удастся. В то же время, метод NCI устанавливает области пониженных значений градиента приведенной плотности, характеризуемые сменой знака  $\lambda_2(\mathbf{r})$ . Это означает, что в данной межатомной области  $\text{Hal}|\text{O}$  позитивный знак лапласиана ЭП резко меняется на негативный, что соответствует тому, что начинает появляться признак связывающих взаимодействий. Метод IQA показывает, что электростатические компоненты парных атомных взаимодействий  $\text{O}\dots\text{Hal}$  и  $\text{N}\dots\text{Hal}$  стремятся компенсировать друг друга во всех рассмотренных молекулах  $\text{HalC}(\text{NO}_2)_3$ . Только для  $\text{Hal} = \text{F}$  взаимодействия  $\text{O}\dots\text{Hal}$  оказываются дестабилизирующими, а для  $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{I}$  – стабилизирующими. Отметим, что хоть NCI и QТАИМС и не приходят к согласующимся оценкам при идентификации внутримолекулярных нековалентных взаимодействий для галогентринитрометанов, но оба метода способны одинаково четко идентифицировать галогенные связи в комплексах и кристаллах: QТАИМС – по наличию связевых путей, NCI – по наличию областей пониженных значений градиента приведенной плотности, характеризующихся  $\lambda_2(\mathbf{r}) < 0$ .

Обобщая, отметим, что даже среди таких современных теоретических методов исследования как QТАИМС, NCI и IQA невозможно выделить единственный подход, в рамках которого можно исчерпывающим образом описать всю полноту свойств нековалентных взаимодействий, включая галогенные связи. Количественная оценка и сравнение характеристик нековалентных взаимодействий в условиях множественных контактов требуют применения всего комплекса инструментов, разработанных в рамках перечисленных подходов, а также привлечения других методов, как теоретических, так и экспериментальных.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ 14-03-00961. Расчеты производились на суперкомпьютере «Торнадо» Южно-Уральского государственного университета «ЮУрГУ» (НИУ).*

1. Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L., Legon A.C., Marquardt R., Metrangolo P., Politzer P.A., Resnati G., Rissanen K. Definition of the halogen bond // *Pure Appl. Chem.* 2013, 85, 8. P. 1711–1713.
2. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М. Мир. 2001. 532 с.
3. Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sanchez P., Contreras-Garcia J., Cohen A.J., Weitao Y. Revealing Noncovalent Interactions // *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132. P. 6498–6506.
4. Pendas A.M., Blanco M.A., Francisco E.J. A Molecular Energy Decomposition Scheme for Atoms in Molecules // *J. Chem. Theory Comput.* 2006. 2. P. 90–98.
5. Ayers P.L., Boyd R.J., P. Bultinck, M. Caffarel, R. Carbó-Dorca, M. Causá, J. Cioslowski, J. Contreras-Garcia, D.L. Cooper, P. Coppens, C. Gatti, S. Grabowsky, P. Lazzarotti, P. Macchi, Á.M. Pendás, P.L.A. Popelier, K. Ruedenberg, H. Rzepa, A. Savin, A. Sax, W.H.E. Schwarz, S. Shahbazian, B. Silvi, M. Solà and V. Tsirelson. Six Questions on Topology in Theoretical Chemistry // *Comput. Theor. Chem.* 2015. 1053. P. 2–16.
6. Bartashevich E.V., Troitskaya E.A., Pendas A.M., Tsirelson V.G. Understanding the bifurcated halogen bonding  $\text{N}\dots\text{Hal}\dots\text{N}$  in bidentate diazaheterocyclic compounds // *Comput. Theor. Chem.* 2015. P. 229–237.
7. Bartashevich E.V., Pendas A.M., Tsirelson V.G. Anatomy of intramolecular atomic interactions in halogen-substituted trinitromethanes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. 16, 16780–16789.
8. Bartashevich E.V., Yushina I.D., Stash A.I., Tsirelson V.G.. Halogen bonding and other iodine interactions in crystals of dihydrothiazolo(oxazino)quinolinium oligoiodides from the electron-density viewpoint // *Crystal Growth & Design*, 2014. 14. P. 5674–5684.
9. Барташевич Е.В., Юшина И.Д., Вершинина Е.А., Слепухин П.А., Ким Д.Г. Три- и полийодиды комплексного строения // *Журн. Структ. химии.* 2015. 55, 1. С. 109–116.
10. Batalov, V. I. et al. Crystal structure of (E)-3-(1-iodoethylidene)-2,3-dihydro-[1,4]thiazino- [2,3,4-ij]quinolin-4-ium triiodide // *Z. Kristallogr. – NCS.* 2014. 229. P. 195–196.
11. Batalov, V. I. et al. Crystal structure of (E)-3-(iodomethylene)-2,3-dihydro-[1,4]oxazino- [2,3,4-ij]quinolin-4-ium triiodide -iodine (2:1) // *Z. Kristallogr. – NCS.* 2014. 229. P. 211–212.
12. Batalov, V. I. et al. Crystal structure of 8,10-diiodo-3-(iodomethyl)-2,3-dihydro-[1,4]oxazino- [2,3,4-ij]quinolin-4-ium triiodide // *Z. Kristallogr. – NCS.* 2014. 229. P. 213–214.
13. Granovsky A.A., Firefly version 8, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
14. Iodine Basis set. URL: [http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/basis\\_sets/I\\_basis.txt](http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/basis_sets/I_basis.txt).

15. Gatti C., Saunders V.R.; Roetti, C. Crystal-field effects on the topological properties of the electron-density in molecular-crystals – the case of urea // J. Chem. Phys. 1994. 101. P. 10686–10696.
16. Dovesi R., Orlando R., Civalieri B., Roetti C., Saunders V.R., Zicovich-Wilson C.M. // Z. Kristallogr. 2005. 220. P. 571-573.
17. Hess B.A. Relativistic electronic-structure calculations employing a two-component no-pair formalism with external-field projection operators // Phys. Rev. A. 1986, 33. P. 3742–3748.

## БАРЬЕРЫ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Батаев В.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

В докладе рассмотрены способы определения величин барьеров конформационных переходов с помощью квантово-химических расчетов и по экспериментальным данным. Рассмотрены проблемы, возникающие при определении высот барьеров внутреннего вращения и других конформационных переходов, а также условия корректного сравнения экспериментальных величин с результатами квантово-химических расчетов. Доклад состоит из трех частей.

**В первой части** обсуждаются общие понятия барьера и пути конформационного перехода (в основном на примере внутреннего вращения). Показано, что результаты квантово-химического расчета и колебательной спектроскопии в существенной степени дополняют друг друга.

При квантово-химическом расчете молекул барьеры конформационных переходов естественным образом определяются по критическим (седловым) точкам поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Высота барьера в простейшем приближении рассчитывается как разность энергий в точке минимума и в седловой точке на ППЭ. Более строгий подход требует учета изменения энергии нулевых колебаний системы. Колебательные частоты молекул при этом рассчитываются с использованием ППЭ (чаще — её моделей) на основе различных приближений. Простейший и наиболее известный пример такого приближения — модель малых колебаний или гармоническое приближение. Один из более корректных альтернативных подходов подразумевает выбор ядерной координаты, вдоль которой при конформационном переходе движется изображающая точка молекулы, построение потенциальной функции, отвечающей этому движению, и решение квантово-механической колебательной задачи с полученным потенциалом. Одновременное рассмотрение нескольких ядерных движений в такой задаче позволяет в существенной мере учитывать их взаимосвязь и повышает точность получаемых результатов. В этом подходе в случае многомерной системы гамильтониан колебательной задачи имеет вид

$$\hat{H}(\varphi_1, \dots, \varphi_n) = -\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\partial}{\partial \varphi_i} B_{ij}(\varphi_1, \dots, \varphi_n) \frac{\partial}{\partial \varphi_j} + V(\varphi_1, \dots, \varphi_n),$$

где  $n$  — число учитываемых колебательных координат  $\varphi$ ,

$B_{ij}$  — элементы матрицы кинематических параметров ( $B_{ij} = B_{ji}$ ),

$V$  — сечение поверхности потенциальной энергии.

Экспериментальное исследование позволяет получить набор энергий колебательных переходов, которые могут стать исходными данными для решения обратной спектральной задачи — вычисления эффективного одномерного потенциала (потенциальной функции внутреннего вращения). Получить потенциальные функции более высокой размерности из экспериментальных данных удается крайне редко. Решаемая при этом обратная задача колебательной спектроскопии некорректно определена и часто неустойчива в первую очередь из-за традиционно небольшого числа экспериментально определенных частот колебательных переходов, используемых в качестве исходных данных [1]. Показано, что в силу этого и некоторых других причин **точное** совпадение получающихся в экспериментальном и теоретическом подходах потенциальных функций и барьеров конформационных переходов в общем случае может быть только случайным.