

УДК 541.632

**КВАНТОВОТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ
В КРИСТАЛЛАХ АЗАХАЛЬКОГЕНЕНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ**© 2007 **Е.В. Баргашевич^{1*}, В.А. Потемкин¹, И.Ю. Багрянская²**¹Челябинский государственный университет, химический факультет²Новосибирский институт органической химии СО РАН

Статья поступила 15 марта 2007 г.

Проведено теоретическое исследование топологических характеристик электронной плотности (*ab initio* базис DFT B3LYP/6-311G(*d,p*)) для молекул и кристаллических структур азахалькогененов с арильными заместителями Ar—S—N=S=N—S—Ar и Ar—Se—N=S=N—Se—Ar. Определены характеристики электронной плотности (ЭП) в критических точках (3, -1), отвечающих внутримолекулярным контактам S...S и Se...Se, которые замыкают пятичленные циклы S—N=S=N—S и Se—N=S=N—Se. Межмолекулярные взаимодействия в кристаллах описаны с позиции рассмотрения электронной плотности в области сокращенных межмолекулярных контактов S...S, S...N, Se...N, S...Hal, возникающих между парами атомов взаимодействующих молекул.

Ключевые слова: азатиены, азахалькогенены, полифторарены, критические точки электронной плотности.

Рентгеноструктурные исследования кристаллических структур π -избыточных ароматических азахалькогененов Ar—S—N=S=N—S—Ar (Ar = Ph (**1a**) [1], 4-ClC₆H₄ (**1b**) [2], C₆F₅ (**1d**) [4], 4-CF₃C₆F₄ [4], 2,4,6-(*tert*-C₄H₉)₃C₆H₂ [4]) и Ar—Se—N=S=N—Se—Ar (Ar = Ph (**1в**) [3], C₆F₅ (**1г**) [4]) выявляют интересную особенность строения этих молекул в твердом теле [3]. Благодаря азахалькогененовому фрагменту возможно существование данных соединений в виде нескольких геометрических изомеров, однако в кристаллах обнаружена только *Z,Z*-форма. Исследованные ранее полисопряженные азатиены Ar—N=S=N—Ar₁ с объемными *орто*-заместителями существуют в кристаллах как в *Z,Z*-конфигурации, так и в *Z,E*-конфигурации с разворотом арильных колец перпендикулярно плоскости NSN, а в исследованных кристаллах Ar—S—N=S=N—Ar₁ обнаружена только *Z,E*-геометрия азатиеновой цепи [5].

Квантовохимические исследования π -избыточных азатиенов Ph—S—N=S=N—S—Ph и Ph—Se—N=S=N—Se—Ph (**1a** и **1г**) изолированных молекул в газовой фазе не показали энергетического преимущества *Z,Z*- перед *Z,E*-изомером [3]. Однако возможно, что учет межмолекулярных взаимодействий, которые существуют в кристаллах, мог бы объяснить причины предпочтения соединениями Ar—X—N=S=N—X—Ar (X = S, Se) *Z,Z*-конфигурации в кристаллических веществах.

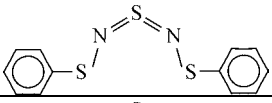
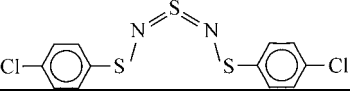
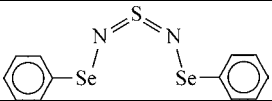
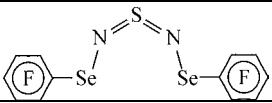
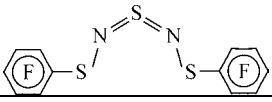
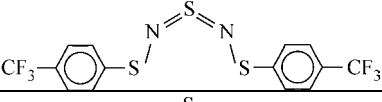
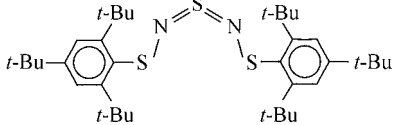
Целью данного исследования было рассмотрение внутри- и межмолекулярных взаимодействий S(Se)...S(Se), S(Se)...N, S...Hal в кристаллах азахалькогененов с позиции квантово-топологического анализа расчетной электронной плотности.

Для шести азахалькогененов (**1a**—**1г**) с арильными заместителями (табл. 1) выполнены квантовохимические расчеты *ab initio* DFT B3LYP/6-31G(*d,p*) и проведен топологический анализ электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ и лапласиана $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ [6] в рамках программного пакета AIMPRO [7]. Геометрия молекул, содержащих арильные (**1a**—**1в**) и полифторарильные замес-

* E-mail: kate@csu.ru

Т а б л и ц а 1

Кристаллические ациклические азахалькогеноны с ароматическими заместителями, исследованные методом PCA

Формула	Соединение	Ссылка
1а (C ₆ H ₅ —SN) ₂ S		[1]
1б (4-ClC ₆ H ₄ —SN) ₂ S		[2]
1в (C ₆ H ₅ —SN) ₂ Se		[3]
1г (C ₆ F ₅ —SN) ₂ Se		[4]
1д (C ₆ F ₅ —SN) ₂ S		[4]
1е (4-CF ₃ C ₆ H ₄ —SN) ₂ S		[4]
1ж [2,4,6-(<i>tert</i> -C ₄ H ₉) ₃ C ₆ H ₂ —SN] ₂ S		[4]

тители (**1г**, **1д**), различна. Если для арилзамещенных соединений характерна относительная планарность, при которой угол между ароматическими кольцами и азатиеновой группой невелик и не превышает $\varphi = 28,5^\circ$, то для полифторарилзамещенных соединений ароматические кольца расположены ортогонально фрагменту азатиеновой группы —N=S=N—.

На сегодняшний день в терминах локальных свойств электронной и энергетической плотности сформированы представления о ковалентных и ионных связях. Необходимым условием наличия связи между парой атомов является существование критической точки (3, -1). Достаточным условием ковалентной связи является отрицательное значение гамильтониана, характеризующего плотность локальной энергии электронов в этой точке $H(\mathbf{r})_{\text{бср}} < 0$ ($H(\mathbf{r})_{\text{бср}} = V(\mathbf{r})_{\text{бср}} + G(\mathbf{r})_{\text{бср}}$). При ионном связывании потенциальная энергия электронов в такой точке $V(\mathbf{r})_{\text{бср}}$ будет превышать кинетическую $G(\mathbf{r})_{\text{бср}}$, а ЭП сместится к каждому из взаимодействующих атомов и сконцентрируется в атомных бассейнах [8, 9].

При рассмотрении изолированных молекул азахалькогенонов критические точки расчетной электронной плотности (3, -1) обнаружены не только на ковалентных связях. В области внутримолекулярных сокращенных контактов S...S и Se...Se находятся точки со значениями ЭП $\rho(\mathbf{r})_{\text{бср}}$, лежащей в пределах 0,008—0,014 ат. ед. Максимальное значение наблюдается у селеносодержащей молекулы с перфторарильными заместителями. У двух относительно планарных молекул **1а** и **1в**, имеющих малый угол между плоскостями, в которых лежат азахалькогеноновая группа и арильный фрагмент, обнаружены критические точки с электронной плотностью 0,012—0,014 ат. ед. в области контактов между арильным водородом и азотом азатиеновой группы N...H—Ar. Величина ЭП сопоставима со значениями слабой водородной связи. Расположение критических точек, отвечающих связыванию, продемонстрировано на рис. 1 на примере относительно планарной **1б** и существенно непланарной **1д** молекул. Для таких критических точек наблюдается положительное значение лапласиана $\nabla^2\rho(\mathbf{r})_{\text{бср}} > 0$, что означает уменьшение ЭП в экстремуме по сравнению со значением ЭП в соседней окрестности. Другой чертой

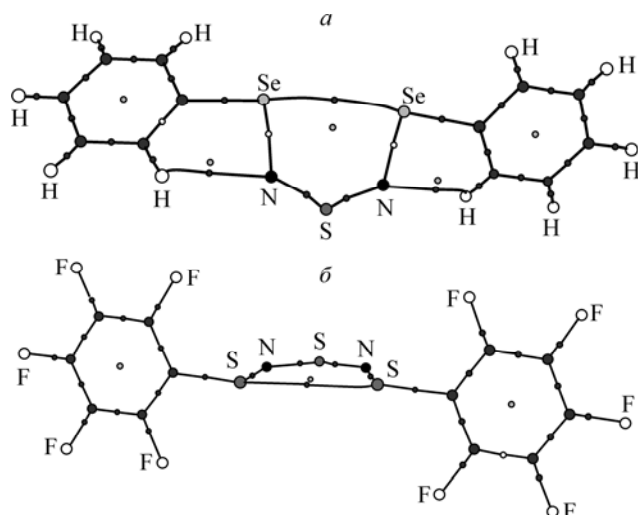


Рис. 1. Критические точки электронной плотности связей (●) и циклов (○): а — в относительно планарной молекуле **1г**; б — в перфторарилзамещенной молекуле **1д** с ароматическими кольцами, расположенными ортогонально к азатиеновой группе

зей, характер которых носит высокую степень ионности, следует отнести связи F—Ar, N=S и N—Se.

Молекулы **1г** и **1д** содержат в своем составе перфторарильные кольца, и важно отметить, что связи F—Ar имеют особенности локальных свойств электронной и энергетической плотности. Среднее значение $\rho(\mathbf{r})_{\text{вср}}$ для таких связей составляет 0,265 ат. ед. и варьируется незначительно. Величина плотности энергии электронов $H(\mathbf{r})_{\text{вср}}$ в области связи F—Ar для этих соединений изменяется в пределах от $-0,34$ до $-0,39$ ат. ед. и сопоставима по своим значениям с величинами в области характерного ковалентного связывания, например, такого как для связей C—C, но значения лапласиана положительны $\nabla^2\rho(\mathbf{r})_{\text{вср}} > 0$ и изменяются в широком диапазоне (от 0,04 до 0,28). Следует отметить, что аналогичные значения соответствующих характеристик наблюдаются в молекулах F—F и F—CH₃. Несмотря на наблюдаемое альтернирование в арильном кольце, значения лапласиана зависят не только от положения связи Ar—F, но и от способности атома F принимать участие в межмолекулярных взаимодействиях, образуя сокращенные контакты F...F, F...Ar и F...S.

В критической точке связи N=S обнаружено положительное значение лапласиана, что характерно для связывания с высокой долей ионного характера. Максимальное положительное значение этого параметра найдено для молекулы **1в** и составляет $\nabla^2\rho(\mathbf{r})_{\text{вср}} = 0,78$. В то же время величина плотности энергии электронов в таких точках остается отрицательной $H(\mathbf{r})_{\text{вср}} < 0$ (признак ковалентного характера связывания). Средняя величина наблюдаемой плотности гамильтониана для таких связей составляет $H(\mathbf{r})_{\text{вср}} = -0,310 \pm 0,006$.

Т а б л и ц а 2

Положительные значения лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})_{\text{вср}}$ и плотности энергии электронов $H(\mathbf{r})_{\text{вср}}$ (приведены в скобках) в критических точках электронной плотности (3, -1)

Структура	Формула	Связь S=N	Связь N—Se или N—S	Контакт S...S/Se...Se	Контакт N...H—Ar
1а	(C ₆ H ₅ —SN) ₂ S	0,484 (-0,315) 0,490 (-0,315)	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})_{\text{вср}} < 0$	0,037 (0,001)	—
1б	(4-ClC ₆ H ₄ —SN) ₂ S	0,247 (-0,302) 0,430 (-0,310)	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})_{\text{вср}} < 0$	0,033 (0,001)	0,059 (0,003) 0,062 (0,003)
1в	(C ₆ H ₅ —SN) ₂ Se	0,771 (-0,312) 0,780 (-0,311)	0,198 (-0,105) 0,199 (-0,105)	0,052 (0,002)	0,010 (0,002) 0,010 (0,002)
1г	(C ₆ F ₅ —SN) ₂ Se	0,337 (-0,307) 0,613 (-0,317)	0,119 (-0,108) 0,112 (-0,103)	0,038 (0,0015)	—
1д	(C ₆ F ₅ —SN) ₂ S	0,394 (-0,310) 0,503 (-0,316)	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})_{\text{вср}} < 0$	0,028 (0,001)	—

Молекулы **1в** и **1г**, содержащие атомы селена в составе азахалькогененовой группы, имеют аналогичные описанным выше знаки лапласиана и гамильтониана в критических точках связей N—Se. Значения лапласиана находятся в диапазоне от 0,11 до 0,20, а среднее значение плотности энергии электронов в этих точках составляет $H(\mathbf{r})_{\text{вср}} = -0,10$ ат. ед.

С позиции квантово-топологической теории, фрагменты —S—N=S=N—S— и —Se—N=S=N—Se— можно рассматривать как замкнутые пятичленные циклы, которые имеют характерный признак — критическую точку электронной плотности (3, 1) внутри цикла. Экстремум электронной плотности внутри азахалькогененовых циклов составляет 0,007—0,010 ат. ед., что более чем вдвое ниже, чем в центре арильных колец, для которых эта величина составляет в среднем 0,020 ат. ед. Внутримолекулярные взаимодействия между арильным водородом и азотом азатиеновой группы N...H—Ar также приводят к образованию циклов, имеющих свой характерный экстремум электронной плотности. Критические точки циклов, образованных такими контактами, характерны только для двух сравнительно планарных молекул **1б** и **1в**, величины электронной плотности в них составляют 0,014 и 0,011 ат. ед. соответственно.

Таким образом, можно предположить, что наблюдаемая в кристаллах Z,Z-конфигурация стабилизирована за счет внутримолекулярных взаимодействий S...S/Se...Se в азахалькогененовой группе. Относительная планарность молекул поддерживается взаимодействиями N...H—Ar арильной и азатиеновой групп. Тем не менее, характерная планарность молекулы **1а** обнаруживается и в отсутствие критических точек электронной плотности в области арильной и азатиеновой групп. Таким образом, анализ всех возникающих внутримолекулярных взаимодействий в кристаллах свидетельствует скорее о том, что они являются следствием формирования определенной упаковки с характерными для нее межмолекулярными контактами.

С целью рассмотрения межмолекулярных взаимодействий азахалькогененов была проведена оценка квантово-топологических характеристик электронной плотности для всех пар соседних молекул в кристаллической структуре. Квантовохимические расчеты выполнены в том же базисе, что и для изолированных молекул.

Следует отметить, что большая часть межмолекулярных контактов в кристаллах приходится на контакты, образованные атомами азахалькогененовых групп. В области таких взаимодействий обязательно существуют критические точки электронной плотности (3, -1), отвечающие

Таблица 3

Критические точки ЭП $\rho(\mathbf{r})_{\text{вср}}$ в области характерных межмолекулярных контактов азахалькогененовых групп в кристаллах, образованных сравнительно планарными молекулами (X = S, Se)

Формула				
1а (C ₆ H ₅ —SN) ₂ S	0,006 S...S 0,006 S...S 0,004 N...H 0,004 N...H	—	0,008 S...S 0,008 S...S 0,002 S...N 0,002 S...N	—
1б (4-ClC ₆ H ₄ —SN) ₂ S	0,004 S...Cl 0,006 N...H (со смещением)	—	—	0,004 S...S 0,004 S...S 0,003 S...S 0,005 S...N 0,005 S...S
1в (C ₆ H ₅ —SN) ₂ Se	0,006 S...Se 0,006 S...Se	0,003 Se...Se 0,003 Se...Se 0,002 Se...Se	0,006 S...Se 0,006 S...Se	—

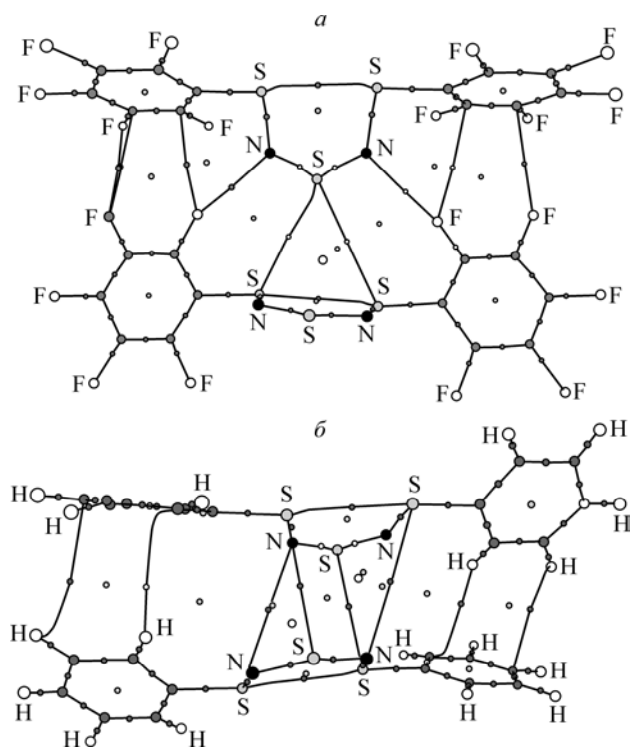


Рис. 2. Критические точки электронной плотности в области межмолекулярных связей (появляются точки, соответствующие клеткам, σ): *a* — стопочное расположение азахалькогеновых групп относительно планарных молекул **1a**; *б* — ортогональное расположение азахалькогеновых групп в димере непланарных перфторарилзамещенных молекул **1д**

ских молекул **1a**—**1в** варианты относительной ориентации азахалькогеновых групп приведены в табл. 3. Для существенно непланарных молекул **1г** и **1д** соседние азахалькогеновые группы не оказываются в одной плоскости и не образуют стопочной укладки. В итоге для таких димеров в кристаллах наблюдаются экстремумы электронной плотности в области сокращенных контактов N...F (среднее значение ЭП 0,006) и S...F (среднее значение ЭП 0,003). Примеры димеров из приблизительно планарных и непланарных молекул показаны на рис. 2.

При копланарном расположении азахалькогеновых групп обязательно наблюдается пара критических точек ЭП между центральным атомом серы одной группы и атомами S или Se соседней группы. Величина электронной плотности в таких точках составляет в среднем 0,006 ат. ед., значения лапласиана и плотности энергии электронов в них положительны, что характерно для специфического нековалентного связывания. Собственные значения гессиана $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, которые характеризуют кривизну связывания вдоль трех ортогональных направлений, имеют значительно меньшие величины, чем для типичных ковалентных связей. Соотношение же значений гессиана $\varepsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$, называемое эллиптичностью, остается сравнительно высоким, изменяется в диапазоне 0,15—0,25 ат. ед. и сопоставимо со значениями эллиптичности связей в ароматических кольцах исследуемых соединений.

В кристалле **1б** две соседние группы —S—N=S=N—S— существенно сдвинуты относительно друг друга, в результате чего появляется критическая точка, отвечающая связыванию одного из атомов серы с хлором, находящимся в *пара*-положении ароматического кольца. Следует отметить, что для структур, образованных непланарными перфторированными молекулами, характерна упаковка, в которой кроме критических точек в области контактов S...S, S...Se обнаружены критические точки, отвечающие контактам азахалькогеновой группы с атомами фтора арильных колец Se...F, S...F, N...F. Характеристики критических точек ЭП имеют типичные значения для специфического нековалентного взаимодействия.

Другому типу взаимодействия соседних азахалькогеновых групп в кристалле отвечает стопочная укладка фрагментов S—N=S=N—S или Se—N=S=N—Se, для которой характерен набор критических точек ЭП, локализующихся в зоне контактов S...S, S...Se или S...N. Такие внутримолекулярные взаимодействия имеют ЭП, сопоставимую со значениями в области соответствующих копланарных контактов. Однако эллиптичность таких связей значительно ниже

связыванию. Во всех рассмотренных случаях критические точки ЭП имеют существенно меньшие значения по сравнению с ковалентным связыванием, положительные значения лапласиана и гамильтониана ($\nabla^2\rho(\mathbf{r})_{\text{вср}} > 0$ и $H(\mathbf{r})_{\text{вср}} > 0$).

Можно классифицировать существующие в кристаллах взаимодействия между соседними азахалькогеновыми группами по относительному геометрическому расположению этих групп и типам контактов, в области которых возникают экстремумы ЭП. Для сравнительно плоских молекул **1a**—**1в** варианты относительной ориентации азахалькогеновых групп приведены в табл. 3. Для существенно непланарных молекул **1г** и **1д** соседние азахалькогеновые группы не оказываются в одной плоскости и не образуют стопочной укладки. В итоге для таких димеров в кристаллах наблюдаются экстремумы электронной плотности в области сокращенных контактов N...F (среднее значение ЭП 0,006) и S...F (среднее значение ЭП 0,003). Примеры димеров из приблизительно планарных и непланарных молекул показаны на рис. 2.

и лежит в диапазоне 0,02—0,09, что типично для ординарных связей, не имеющих выраженного π -характера.

Кроме описанных выше характерных взаимодействий соседних азахалькогененовых групп, в рассматриваемых кристаллах существуют контакты между атомами соседних арильных и галогенарильных фрагментов. Критические точки связей обнаружены для контактов Cl...Cl, а также F...F. Критические точки, отвечающие связыванию с позиции теории AIM [6], локализуются в области контактов Hal...Hal. Для 4-Cl-замещенных арильных фрагментов в том случае, когда связи C—Cl...Cl—C лежат почти на одной прямой, величина электронной плотности достигает значения 0,007 ат. ед. При взаимодействии уложенных в стопку молекул значение ЭП в области контакта Cl...Cl почти вдвое ниже, но, тем не менее, имеет сравнительно высокое для межмолекулярных контактов значение 0,003 ат. ед. Для рассмотренных перфторзамещенных соединений величина ЭП в критических точках латеральных контактов F...F достаточно велика и имеет значения 0,0066—0,0077 ат. ед., в случае укладки перфторарильных колец под некоторым углом друг к другу она несколько ниже и составляет в среднем $0,005 \pm 0,0003$ ат. ед.

Характерной чертой кристаллических структур рассматриваемых ароматических азахалькогененов является появление критических точек (3, +3). Такие точки, называемые точками "клеток", возникают в результате замыкания пространства циклами с разных сторон. Клетки в рассмотренных структурах формируются как за счет упаковки арильных фрагментов, так и за счет взаимодействия соседних азахалькогененовых групп. Однако следует заметить, что в области арильных фрагментов клетка не возникает в случае их стопочной укладки. Наблюдаемые значения $\rho(\mathbf{r})$ в таких точках лежат в пределах от 0,0006 до 0,0025.

Таким образом, согласно результатам квантовотопологического анализа расчетной ЭП для ароматических азахалькогененов в кристаллах, связи в группе N=S=N в кристаллах имеют высокую степень ионного характера, при этом центральный атом серы образует ряд межмолекулярных связей с атомами N, S или Se соседних групп. В кристаллах перфторароматических соединений, кроме указанных выше контактов, группа N=S=N образует специфические контакты с атомами F. Представленный подход позволяет увидеть, что в кристаллических структурах арилахалькогененов между арильными фрагментами и азахалькогененовыми группами возникает специфическое связывание или взаимодействия с высокой долей ионного характера, которые обуславливают преимущество Z,Z-конфигурации молекул в кристаллах, не объяснимое только внутримолекулярными контактами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 06-03-3222 и 07-03-96040-р_урал_a) и Суперкомпьютерной программы СКИФ Союзного государства России и Белоруссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leitch J., Nyburg S.C., Armitage D.A., Clark M.J. // J. Cryst. Mol. Struct. – 1973. – 3. – P. 337 – 342.
2. Olsen F.P., Barrick J.C. // Inorg. Chem. – 1973. – 12. – P. 1353 – 1355.
3. Tersago K., Mandado M., Van Alsenoy C. et al. // Chem. Eur. J. – 2005. – 11. – P. 4544 – 4551.
4. Tersago K., Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2007. – (in press).
5. Багрянская И.Ю., Гатилов Ю.В., Зибарев А.В. // Журн. структур. химии – 1997. – 38, № 5. – С. 988 – 1006.
6. Bader R.F.W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. – Oxford: Clarendon Press, 1990.
7. Biegler König F.W., Bader R.F.W., Tang T. // J. Comput. Chem. – 1982. – 13, N 2. – P. 317 – 328.
8. Цирельсон В.Г. Химическая связь и тепловое движение атомов в кристаллах. – ВИНТИ. Кристаллохимия. – 1993. – 27.
9. Сташ А.И., Цирельсон В.Г. // Кристаллография. – 2005. – 50, № 2. – С. 209 – 216.