

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.57:541.27

ИНДЕКСЫ ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ
КАК КРИТЕРИИ ИДЕНТИФИКАЦИИ СИЛЬНЫХ ГАЛОГЕННЫХ СВЯЗЕЙ ИОДАЕ.В. Барташевич¹, С.Э. Насибуллина¹, В.Г. Цирельсон²¹Южно-Уральский государственный университет (НИУ), Челябинск, Россия

E-mail: kbartash@yandex.ru

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Статья поступила 14 апреля 2015 г.

Установлено, что индексы делокализации электронов можно эффективно использовать для сортировки и классификации связей между атомами иода в широком ряду разнообразных ковалентных и нековалентных взаимодействий I...I/I—I. Характеристики связи в симметричном триодид-анионе могут служить реперными значениями, позволяющими отличать галогенную связь I...I от ковалентной I—I.

DOI: 10.15372/JSC20150636

Ключевые слова: индексы делокализации электронов, галогенные связи, триодид.

Взаимодействие галогенов, которое возникает в результате доминирующего электростатического притяжения между неподеленными электронными парами одного галогена и областью, отмеченной повышенными значениями электростатического потенциала на продолжении ковалентной связи другого (R—Hal δ^+ ...Hal δ^- —R), получило название галогенных связей [1]; именно они играют важную структурообразующую роль во многих галогенсодержащих молекулярных кристаллах. Логично принять, что максимально сильной I...I галогенной связью следует считать связь в триодид-анионе, которая усилена зарядом. При этом наблюдается делокализация электронов по всей частице, и все три атома иода вносят вклад в граничные молекулярные орбитали [2]. Экспериментальная масс-спектрометрическая оценка энергии диссоциации триодид-аниона (I₃⁻ → I₂ + I⁻) дает $D_e = -126,4$ кДж/моль [3]. Отметим, что для водородной связи аналогом такой реперной структуры является анион [F...H...F]⁻ ($D_e = -155$ кДж/моль [4]).

Квантово-химические оценки энергии взаимодействия частиц (I₂ и I⁻) в триодид-анионе лежат в широком диапазоне значений: от $-113,9$ (CCSD(T) ECP-TZ(2df)) до $-174,0$ кДж/моль (B3LYP/LACVP*) [5]. Разброс этих величин связан с использованием разных методов расчета. Кроме того, возникает проблема отнесения связи к определенному сорту, которая непосредственно связана с тем, что характеристики связи [I...I]⁻ могут меняться при оптимизации геометрии комплекса или кластера, извлеченного из континуума его окружения. Например, равновесная в газовой фазе конфигурация комплекса триодид-аниона с гетероциклическим катионом становится скорее ближе к структуре C—I...[I]⁻...I—I, чем к C—I...[I—I—I]⁻. Таким образом, возникает необходимость определения верхнего предела прочности, позволяющего отличить сильную галогенную связь от ковалентной.

В данной работе изучается поведение величин индексов делокализации электронов $\delta(I, I)$ для широкого ряда I—I/I...I взаимодействий и возможность их применения в качестве репер-

ных значений, позволяющих отличать галогенную связь, усиленную зарядом I...I, от ковалентной I—I.

Экспериментальная часть. Индекс делокализации [6, 7] дает число электронов, обобществляемых парой атомов A и B . В орбитальном приближении индексы делокализации рассчитывают, вычисляя элементы матрицы атомных перекрытий S_{ij} путем интегрирования по атомным бассейнам Ω_A , и суммируя по всем занятым молекулярным орбиталям n_{occ} [7]:

$$\delta(\Omega_A, \Omega_B) = 4 \sum_{i,j=1}^{n_{occ}} S_{ij}(A)S_{ij}(B); \quad S_{ij}(A) = \int_{\Omega_A} \chi_i(\mathbf{r})\chi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r}.$$

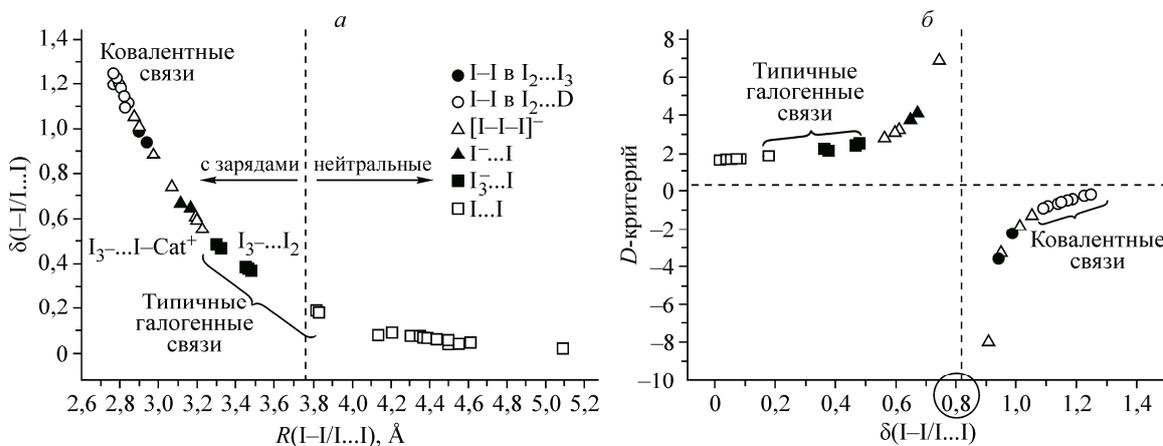
Бассейны Ω_A определяют по Бейдеру как области пространства, ограниченные поверхностями нулевого потока вектора градиента электронной плотности и охватывающие ядра [8].

Закономерности изменений рассчитанных индексов делокализации иода $\delta(I, I)$ проанализированы на примерах молекулярных комплексов и кластеров, рассмотренных нами в [9, 10]. В этот ряд вошли: 1) галогенные связи N...I—I в молекулярных комплексах замещенных пиридинов с иодом; 2) кластеры из взаимодействующих молекул иода; 3) комплексы с гетероциклическими катионами, в которых галогенные связи иода усилены зарядами: $I_3^- \dots I—I \dots I_3^-$, $I_3^- \dots I—I—Cat^+$, $\Gamma \dots I—I—Cat^+$; 4) слабые галогенные связи и ван-дер-ваальсовы взаимодействия в молекулярных димерах органических молекул: C—I...I—C.

Геометрия стационарных состояний для молекулярных комплексов иода определена методом Кона—Шэма (B3LYP/6-311G(d,p)) в программе Firefly [11]. Анализ гармонических частот показал, что структуры отвечают локальным минимумам полной энергии. Вычисления индексов делокализации электронов проведены с помощью AIMALL [12].

Результаты и их обсуждение. Связи в симметричном I_3^- формально невозможно отнести ни к ковалентным, ни к нековалентным. Но если триодид-анион испытывает воздействие со стороны окружения, то одна из связей обязательно растягивается, а вторая — укорачивается. Получается, что в асимметричном триодид-анионе формально можно выделить связь, в большей степени являющуюся ковалентной I—I, и связь, которую можно квалифицировать как сильную галогенную I...I. Таким образом, характеристики связи в симметричном триодид-анионе можно использовать как реперные величины, подходящие для установления верхнего предела, характеризующего галогенную связь иода.

Для изолированного и, соответственно, симметричного триодид-аниона индекс делокализации электронов равен $\delta^{III} = 0,832$. Согласно рисунку, *a*, только по значениям индексов делокализации для связей I—I/I...I, лежащих в диапазоне значений от 1,055 до 0,565, отнести связь между атомами иода, усиленную зарядом, к тому или иному сорту не удастся.



Зависимость индексов делокализации электронов $\delta(I, I)$ от длин связей $R(I—I/I...I)$ Å (*a*); D -критерий и индексы делокализации $\delta(I, I)$ в иодсодержащих комплексах и кластерах (*b*)

Проверим, как количественный критерий на основе индексов делокализации позволяет разделить выбранные нами связи иода $I-I/I...I$ на группы по принципу сходства в них сорта взаимодействия. Во-первых, для этого вычислим величину $\Delta\delta^{II}$, которая характеризует, насколько индекс делокализации электронов рассматриваемой связи $I-I$ в конкретной структуре отличается от такового для изолированной молекулы иода: $\Delta\delta^{II} = \delta(I_2) - \delta(I, I)$. Примем за опорное значение $\delta(I_2) = 1,335$ — максимальную величину индекса делокализации электронов в молекуле иода, полученную в рамках выбранного метода моделирования. Понятно, что любое нековалентное взаимодействие молекулы иода как с донором, так и с акцептором электронов будет понижать индекс делокализации связи $I-I$. Во-вторых, вычислим величины $\Delta\delta^{III}$, показывающие, насколько индексы делокализации рассматриваемой связи отклоняются от таковых в триодид-анионе: $\Delta\delta^{III} = \delta(I_3^-) - \delta(I, I) = 0,832 - \delta(I, I)$. Величина $\Delta\delta^{III}$ может быть как положительной, так и отрицательной. Вступая в нековалентные взаимодействия триодид-анион становится асимметричным; при этом индекс делокализации для одной из связей будет расти, а для другой — уменьшаться. В-третьих, введем критерий $D = \Delta\delta^{II}/\Delta\delta^{III}$, отражающий степень участия рассматриваемой иодной субъединицы в нековалентных взаимодействиях.

Рисунок 6 иллюстрирует, что D -критерий позволяет разделить все связи на две группы. В первую группу, для которой $D > 0$, попадают связи, чьи индексы делокализации ниже, чем в изолированном триодид-анионе. D -критерий имеет высокие положительные значения для галогенных связей иода, усиленных зарядами $I...I$. Если индекс делокализации электронов выше, чем в триодид-анионе, то такие связи попадают во вторую группу, где находятся ковалентные связи иода, растянутые и ослабленные за счет нековалентных взаимодействий. Контрольным параметром, разделяющим эти две группы, выступает межъядерное расстояние, равное $\sim 3,0 \text{ \AA}$.

Согласно предложенному критерию, галогенные связи $I...I$ могут относиться только к первой группе нековалентных взаимодействий, даже если они усилены зарядами.

Выводы. На основе анализа поведения индексов делокализации электронов предложен количественный критерий, который позволяет провести границу между ковалентными $I-I$ и галогенными связями иода, усиленными зарядами $I...I$. Показано, что соотношение изменений индексов делокализации электронов $\Delta\delta^{II}/\Delta\delta^{III}$, вычисленных для связей иода, которые деформировались в результате участия рассматриваемой иодной субъединицы в нековалентных взаимодействиях, может быть принято в качестве реперной величины, определяющей область существования галогенных связей. Предложенная простая и четкая классификация связей в сложных системах с элементами иодагрегации открывает возможность относительной, но объективной оценки свойств галогенных связей иода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации Г3729 и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-03-00767).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L., Legon A.C., Marquardt R., Metrangolo P., Politzer P.A., Resnati G., Rissanen K. // Pure Appl. Chem. – 2013. – **85**, N 8. – P. 1711.
2. Landrum G.A., Goldberg N., Hoffmann R. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1997. – P. 3605.
3. Wolters L.P., Bickelhaupt F.M. // Chemistry Open. – 2012. – **1**. – P. 96.
4. Лудин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. Справочное пособие. – М.: Химия, 1987.
5. Walsh R.B., Padgett C.W., Metrangolo P., Resnati G., Hanks T.W., Pennington W.T. // Crystal Growth & Design. – 2001. – **1**, N 2. – P. 165.
6. Bader R.F.W., Stephens M.E. // J. Am. Chem. Soc. – 1975. – **97**, N 26. – P. 7391.
7. Fradera X., Austen M.A., Bader R.F.W. // J. Phys. Chem. A. – 1999. – **103**, N 2. – P. 304.
8. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. – М.: Мир, 2001.
9. Bartashevich E.V., Troitskaya E.A., Tsirelson V.G. // Chem. Phys. Lett. – 2014. – **601**, N 1. – P. 144.
10. Bartashevich E.V., Yushina I.D., Stash A.I., Tsirelson V.G. // Crystal Growth & Design. – 2014. – **14**, N 11. – P. 5674.
11. Granovsky A. Firefly. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
12. Keith T.A. AIMALL, Version 13.10.19, 2013. Professional. <http://aim.tkgristmill.com>.