

УДК 547.27

ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ C—H···X (X = N, O) В РАМКАХ ТЕОРИИ ФУНКЦИИ ЛОКАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ**А.В. Ващенко, А.В. Афонин***Иркутский институт химии СО РАН им. А.Е. Фаворского, Иркутск, Россия*
E-mail: sasha@irioch.irk.ru*Статья поступила 23 октября 2013 г.**С доработки — 14 февраля 2014 г.*

Рассчитаны значения функции локализации электронов (ELF) в критических точках водородной связи для ряда молекул, обладающих внутримолекулярной водородной связью C—H···X (X = N, O). Показано, что значения индекса бифуркации внутренних и валентных электронов (CVBI) во всех случаях положительны. Это позволяет охарактеризовать изученные водородные связи как слабые взаимодействия преимущественно электростатической природы. Для более сильных внутримолекулярных водородных связей N—H···O, имеющих значительный вклад ковалентности в связывание, значение индекса бифуркации отрицательно. Наблюдается взаимосвязь параметров, рассчитанных в рамках теории функции локализации электронов (ELF) и квантовой теории "Атомы в молекулах" (QTAIM). Для водородных связей, имеющих положительный индекс бифуркации, величина сдвига резонанса мостикового атома водорода в спектрах ЯМР ^1H , индуцированного водородной связью, значительно меньше, чем для водородных связей с отрицательным индексом бифуркации, а межатомное расстояние H···X в первом случае значительно больше. Положительный индекс бифуркации отвечает в спектрах ИК голубому сдвигу полосы валентного колебания ковалентной связи донора водорода вследствие водородного связывания, а отрицательный индекс бифуркации — красному сдвигу этой полосы.

Ключевые слова: внутримолекулярная водородная связь, функция локализации электронов, индекс бифуркации внутренних и валентных электронов, квантовая теория "Атомы в молекулах".

ВВЕДЕНИЕ

Изучение внутримолекулярных водородных связей (ВМВС) методологически значительно сложнее, нежели межмолекулярных водородных связей. Основной проблемой при изучении ВМВС служит выбор "нулевой" точки отсчета, относительно которой рассматривается критерий, позволяющий сделать вывод о наличии водородного связывания на основании спектральных и структурных данных, либо параметров, полученных из квантово-химических расчетов. Для преодоления этой проблемы могут сравниваться различные конформеры или изомеры одной и той же молекулы, либо использоваться модельные изоструктурные соединения. Оценка одной из наиболее важных характеристик водородной связи, ее энергии, в случае внутримолекулярного взаимодействия является наиболее затруднительной. Использование модельных изоструктурных соединений, не имеющих ВМВС, в этом случае непригодно. Сравнение энергий различных пространственных форм молекулы, в одной из которых реализуется ВМВС, а в другой таковая отсутствует, также не приводит к корректным результатам, поскольку в каждой из пространственных форм молекулы возникает целый комплекс внутримолекулярных взаимо-

действий, что препятствует достоверному вычленению вклада водородной связи в совокупную энергию.

В настоящее время для оценки энергии водородного связывания широко используется подход в рамках формализма натуральных связевых орбиталей (Natural Bond Orbital, NBO) и квантовой теории Бэйдера "Атомы в молекулах" (Quantum Theory Atoms in Molecules, QTAIM) [1—7]. При наличии водородной связи метод NBO обнаруживает перенос электронной плотности от неподеленной пары электронов акцептора водорода на разрыхляющую орбиталь ковалентной связи донора водорода, причем энергия такого взаимодействия тем больше, чем прочнее водородное связывание [1, 5—7]. Расчеты в рамках QTAIM позволяют определить топологические характеристики водородной связи: электронную плотность в критической точке (КТ) водородной связи, лапласиан электронной плотности в КТ, локальную кинетическую, потенциальную и общую энергию электронов в КТ [1—5]. Как показали данные расчета для большого ряда межмолекулярных водородосвязанных комплексов, все эти параметры подхода QTAIM линейно связаны с энергией взаимодействия между донором и акцептором водорода [8—10]. Полученные соотношения были с успехом использованы для оценки энергии ВМВС [11]. Наиболее распространенным методом оценки такого взаимодействия стал метод Эспинозы, связывающий энергию взаимодействия с локальной потенциальной энергией электронов в КТ водородной связи [12, 13]. Вместе с тем ряд данных указывает на значительную переоценку энергии водородного связывания при использовании метода Эспинозы, особенно в случае слабых взаимодействий [10, 11, 14]. Большее соответствие между экспериментальными и расчетными данными достигается при использовании зависимости энергии водородного связывания от значения электронной плотности в КТ водородной связи [11, 14].

Сравнительно недавно Бекон и Эджкомбом [15] была разработана теория функции локализации электронов (electron localization function, ELF), позволяющая описывать химическую связь с позиции локализации электронов в определенных областях межатомного пространства в пределах всей молекулы [15, 16]. Теория ELF позволяет наглядно отображать оболочечную структуру атомов, в частности дает четкое разделение между внутренними и валентными электронами [17]. Значение ELF, $\eta(\mathbf{r})$, определяется по формуле

$$\eta(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + (D(\mathbf{r}) / D_0(\mathbf{r}))^2}, \quad (1)$$

где $D(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i \eta_i |\nabla \phi_i(\mathbf{r})|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})}$; $D_0(\mathbf{r}) = (3/10)(3\pi^2)^{2/3} \rho(\mathbf{r})^{5/3}$. Здесь $\phi_i(\mathbf{r})$ — хартри-фоковские орбитали; $\rho(\mathbf{r})$ — электронная плотность.

Величина $D(\mathbf{r})$ позволяет обнаружить избыток плотности кинетической энергии, вызванной отталкиванием Паули, в то время как величина $D_0(\mathbf{r})$ — это плотность кинетической энергии однородного одноэлектронного газа в модели Томаса—Ферми [18, 19]. Величина функции $\eta(\mathbf{r})$ может меняться в интервале от 0 до 1, чем ближе значение к 1, тем выше локализация электронов в данной точке пространства. Значение $\eta(\mathbf{r}) = 1/2$ соответствует электронному газу [15, 16].

Теория ELF нашла свое применение и для описания водородных связей [20—23]. Являясь топологическим методом анализа, она обеспечивает набор КТ на поверхности функции $\eta(\mathbf{r})$, значения ELF в которых характеризуют, в том числе, водородные связи. Для водородной связи имеются два бассейна в области валентных электронов. Первый из них, соответствующий электронной паре ковалентной связи донора водорода D—H, носит дисинаптический характер. С одной стороны он примыкает к бассейну внутренних электронов донора D. Второй бассейн валентных электронов соответствует неподеленной паре электронов акцептора водорода A и носит моносинаптический характер. С одной стороны этот бассейн примыкает к бассейну внутренних электронов акцептора A, а с другой — к первому бассейну валентных электронов донора D. Таким образом, три КТ типа (3, -1) обнаруживаются в области водородной связи D—H...A, две между бассейнами внутренних и валентных электронов донора водорода D

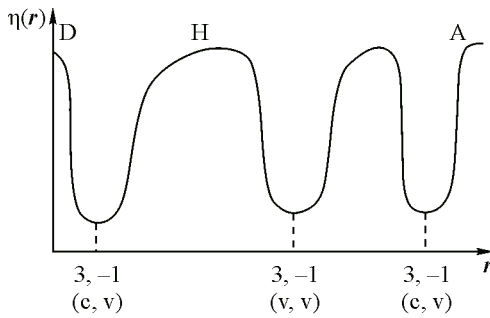


Рис. 1. Вид функции $\eta(r)$ в пространстве между донором водорода D и акцептором водорода A при образовании водородной связи D—H···A

и акцептора водорода A и одна между двумя бассейнами валентных электронов D и A. Схематически график изменения значения $\eta(r)$ в области водородного связывания изображен на рис. 1.

Фастер с соавторами [20—22] показал, что значение $\eta(r)$ в КТ (3, -1) в области водородной связи может быть использовано для оценки энергии этого взаимодействия. Для этой цели был введен индекс бифуркации внутренних и валентных электронов θ_{CVBI} (CVBI — core-valence bifurcation index), основанный на сопоставлении значений $\eta(r)$ в КТ функции ELF на водородной связи D—H···A. К сожалению, в литературе имеются разночтения при определении индекса бифуркации θ_{CVBI} . Так, в работах [20, 21] значение θ_{CVBI} определено по формуле

$$\theta_{CVBI} = \eta_{cv} - \eta_{vv}, \quad (2)$$

где η_{vv} — значение $\eta(r)$ в КТ (3, -1) между бассейнами валентных электронов донора D и акцептора A; η_{cv} — значение $\eta(r)$ в КТ (3, -1) между бассейнами внутренних и валентных электронов донора D. При этом отрицательное значение θ_{CVBI} соответствует случаю сильных и средних водородосвязанных комплексов, а положительное значение — случаю слабых водородосвязанных комплексов [20, 21].

В работе [24] для определения индекса бифуркации θ_{CVBI} используется альтернативная формула

$$\theta_{CVBI} = \eta_{vv} - \eta_{cv}. \quad (3)$$

В формуле (3) величина η_{vv} трактуется как значение $\eta(r)$ в КТ (3, -1) между бассейнами валентных электронов D и акцептора A, а η_{cv} — как наибольшая из двух величин $\eta(r)$ в КТ на водородной связи D—H···A.

Индекс бифуркации θ_{CVBI} интерпретируется с помощью доменов локализации, ограниченных изоповерхностями функции локализации электронов, со значениями функции, равными η_{vv} и η_{cv} [24]. Если величина θ_{CVBI} положительна по формуле (3), то такой домен является общим для валентных электронов донора водорода D и акцептора водорода A, но разделенным для внутренних и валентных электронов донора D (рис. 2, а). При отрицательном, по формуле (3), значении индекса бифуркации θ_{CVBI} домен локализации для валентных электронов донора водорода D и акцептора водорода A, напротив, разделен, а для внутренних и валентных электронов донора D — обобщен (см. рис. 2, б).

Первый случай, когда $\theta_{CVBI} > 0$, отвечает умеренным по величине либо сильным водородным связям, в которых заметен вклад ковалентного связывания вследствие делокализации

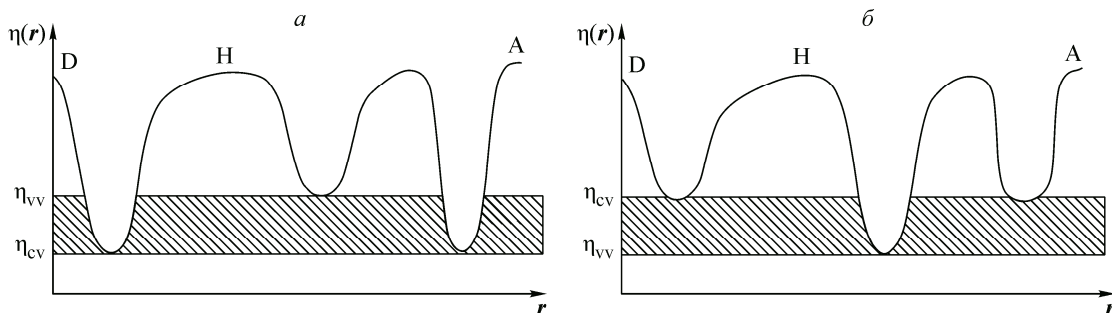


Рис. 2. Вид функции $\eta(r)$ для случая $\theta_{CVBI} > 0$ (а) и $\theta_{CVBI} < 0$ (б) согласно формуле (3). Согласно формуле (2) знаки индекса бифуркации поменяются на противоположные.

электронов между валентными бассейнами донора водорода D и акцептора водорода A. Во втором случае, при $\theta_{CVBI} < 0$, реализуется слабое взаимодействие [24].

И в том [20, 21], и в другом [24] определении индекса бифуркации θ_{CVBI} принципиальным является то, что определяющую роль играет изменение знака индекса θ_{CVBI} , указывающее на изменение природы водородной связи. В данной работе для определения индекса бифуркации θ_{CVBI} нами использована формула (2) вместе с соответствующими значениями η_{cv} и η_{vv} . При этом принимается, что отрицательный индекс θ_{CVBI} свидетельствует об умеренной или сильной ВМВС со значительным вкладом ковалентности, тогда как положительный индекс θ_{CVBI} указывает на слабую ВМВС, преимущественно электростатической природы. Принято во внимание также то, что чем меньше, с учетом знака, значение индекса бифуркации θ_{CVBI} , тем прочнее образуемая водородная связь [21].

Данные теории ELF согласуются с данными другого топологического метода анализа строения вещества в рамках QTAIM [25]. В частности, была получена статистически достоверная линейная зависимость между индексом бифуркации θ_{CVBI} , получаемым из расчета в рамках теории ELF, и электронной плотностью ρ^{BCP} в КТ водородной связи, получаемой из расчета в рамках QTAIM. Так как последний параметр зависит от энергии водородной связи [8—10], использование параметров ELF для описания водородной связи может рассматриваться как надежный метод.

В настоящей работе параметры ELF, в совокупности с более широко и детально исследованными параметрами QTAIM, использованы для оценки характера ВМВС C—H...X (X = N, O) для ряда модельных молекул. Такие водородные связи относятся к разряду слабых и поэтому трудно детектируемых взаимодействий. Их особенностью служит необычный голубой сдвиг C—H колебаний в ИК спектрах, вследствие водородного связывания, вместо ожидаемого красного [26—29]. Поэтому классификация водородных связей этого типа по теоретическим параметрам, позволяющая дифференцировать традиционные водородные связи с признаком красного смещения полосы колебаний, отвечающих ковалентной связи донора водорода, и признаком голубого смещения этой полосы, принципиально важна. Следует отметить, что параметры ELF обстоятельно были использованы только для описания ВМВС O—H...O [22], тогда как подобные исследования в отношении ВМВС C—H...X (X = N, O) до настоящего времени не проводились.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объектов для тестирования возможности адекватного описания ВМВС C—H...N и C—H...O с помощью параметров ELF были выбраны молекулы 1,1'-дивинил-2,2'-биимидазолила **1**, 2-винилоксипиридина **2**, 2-винилтиопиридина **3** и 1-винил-5-фурил-1,2,4-триазола **4**, Z-изомера фурил-метил-оксима **5** соответственно. В дополнение к ним были проведены расчеты параметров ELF для 3,3-бис(изопропиламино)-1-проп-2-ен-1-она **6** и 2-(2-формилэтил)пиррола **7**, в которых реализуется прочная ВМВС N—H...O, для того, чтобы сравнить, как различия в типах водородного связывания отражаются на этих параметрах. Структурные формулы рассчитанных молекул приведены на схеме 1. Выбор структурных формул обусловлен тем, что эти либо близкие по строению вещества были изучены ранее экспериментально и на-

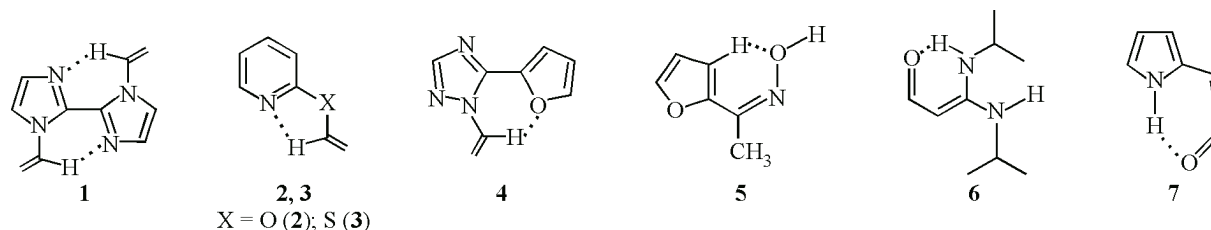


Схема 1

Значение ELF в критических точках между бассейнами внутренних и валентных электронов (η_{cv} и η_{vv} , ат. ед.), индекс бифуркации внутренних и валентных электронов (θ_{CVBI} , ат. ед.), электронная плотность в критической точке водородной связи (ρ^{BCP} , ат. ед.) и химический сдвиг мостикового атома водорода (δ , м.д.) для соединений **1**—**7***

№ соединения	Тип водородной связи	η_{cv}	η_{vv}	θ_{CVBI}	ρ^{BCP}	δ_{CH}, δ_{NH}	$\Delta\delta$
1	C—H...N	0,094	0,051	0,043	0,016	8,01	1,2
2	C—H...N	0,098	0,056	0,042	0,019	7,55	1,0
3	C—H...N	0,090	0,033	0,057	Нет	7,11	0,6
4 (4a)	C—H...O	0,090	0,045	0,045	0,014	7,61	0,7
5 (5a)	C—H...O	0,086	0,036	0,050	0,015	7,36	0,7
6 (6a)	N—H...O	0,109	0,144	-0,035	0,042	11,36 (<i>цис</i>) 4,28 (<i>транс</i>)	7,1
7 (7a)	N—H...O	0,099	0,125	-0,026	0,037	13,83	4,9
8**	O—H...O	0,126	0,212	-0,086	0,052		
9**	O—H...O	0,142	0,234	-0,092	0,054		

* Значения химических сдвигов соответствующих атомов водорода в спектрах ЯМР 1H эталонных соединений, м.д.: **6**,83 — **10** [31], 6,57 — **11** [32], 6,52 — **12** [32], 6,96 — **13** [30], 6,68 — **14** [33], 8,93 — **15** [34].

** Данные работы [22].

личие ВМВС в них установлено с помощью спектральных [30—35], а в отдельных случаях рентгеноструктурных данных [36—38]. Кроме того, ВМВС в молекулах **1**—**7** изучены теоретически с использованием методов QTAIM и RDG (Reduced Density Gradient) [14, 39].

Молекулы **1**—**7** были рассчитаны методом MP2 в базе 6-311++G(d,p) с использованием квантово-химического пакета Gaussian 09 [40]. Расчеты проводились с полной оптимизацией геометрии. Анализ нормальных колебаний в равновесной геометрии не обнаружил наличия мнимых частот, что свидетельствует о достижении энергетического минимума при оптимизации структуры, который соответствует конформеру, в котором формируется ВМВС. Для анализа топологических параметров метода QTAIM был использован пакет программ AIMALL [41], а функции локализации электронов — Topmod [42].

Рассчитанные значения $\eta(r)$ в КТ (3, -1) между бассейнами внутренних и валентных электронов донора D η_{cv} , а также значение $\eta(r)$ в КТ (3, -1) между бассейнами валентных электронов донора D и акцептора A η_{vv} указаны в таблице. Там же приведены значения индекса бифуркации θ_{CVBI} . Как следует из данных таблицы, величины η_{cv} и η_{vv} в молекулах **1**—**5** изменяются в узком диапазоне от 0,090 до 0,098 ат. ед. и от 0,033 до 0,056 ат. ед. соответственно. Индекс бифуркации θ_{CVBI} для них имеет устойчивое положительное по формуле (2) значение (0,04÷0,06 ат. ед.), что соответствует ситуации, изображенной на рис. 2, б. Это характеризует ВМВС C—H...X (X = N, O) в целом как слабые взаимодействия преимущественно электростатической природы [20—23]. При переходе к молекулам **6** и **7** значение η_{vv} возрастает на большую величину, чем значение η_{cv} , и индекс бифуркации θ_{CVBI} становится отрицательным (-0,03 и -0,04 ат. ед. соответственно). Это отвечает условию ковалентного вклада в водородное связывание, изображенному на рис. 2, а. Таким образом, данные ELF наглядно демонстрируют, что ВМВС N—H...O значительно прочнее, чем ВМВС C—H...X (X = N, O), и природа этих взаимодействий различна.

В таблице приведены также литературные данные по расчетам ELF для молекул **8** и **9** (схема 2), в которых образуется ВМВС O—H...O. Значение индекса бифуркации θ_{CVBI} в этих молекулах (**8** и **9**) еще выше, чем в молекулах **6** и **7** с ВМВС N—H...O, что отражает ожидаемое усиление водородных связей с участием более полярной группы O—H по сравнению с N—H.

Следовательно, расчеты в рамках теории ELF позволяют вполне адекватно описывать ВМВС различных типов.

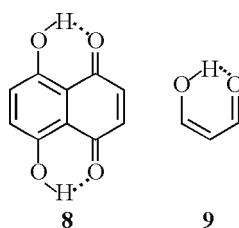


Схема 2

С целью сопоставления данных различных теоретических подходов для оценки характера водородного связывания для молекул **1—7** проведены расчеты в рамках QТАИМ. Значения электронной плотности в КТ (3, -1) водородной связи ρ^{BCP} , наиболее надежно отражающие энергию связывания [1—5, 11, 14], даны в таблице вместе с литературными данными для соединений **8** и **9**. Они наглядно свидетельствуют о взаимосвязи параметров ρ^{BCP} и θ_{CVBI} , полученных из различных методов расчета. Так, возрастанию ρ^{BCP} от 0,01—0,02 до 0,04—0,05 ат. ед. в молекулах **6—9** по сравнению с молекулами **1, 2, 4, 5** отвечает увеличение θ_{CVBI} от $-0,04 \div -0,06$ до 0,03—0,09 ат. ед. (см. таблицу). Для широкого ряда соединений, в которых генерируется ВМВС $\text{O—H}\cdots\text{O}$ различной силы, была показана линейная зависимость параметра θ_{CVBI} от ρ^{BCP} [22]. Полученные нами данные недостаточны для построения надежной корреляционной зависимости между этими параметрами в случае обобщенной водородной связи $\text{Y—H}\cdots\text{X}$ (Y и X — гетероатомы), но они укладываются в общую тенденцию, показывающую, что чем выше величина электронной плотности ρ^{BCP} , тем больше значение индекса бифуркации θ_{CVBI} с учетом его знака.

Отдельного рассмотрения требует 2-винилтиопиридин **3**. Эта молекула, в отличие от 2-винилоксипиридина **2**, имеет неплоское строение. По данным расчета торсионные углы θ_1 и θ_2 (см. схему 3) составляют 14 и 43°, что приводит к увеличению расстояния $\text{H}\cdots\text{N}$ в молекуле **3** до 2,61 Å по сравнению с 2,28 Å в молекуле **2**. Поэтому метод QТАИМ уже не обнаруживает КТ (3, -1) водородной связи для 2-винилтиопиридина **3**.

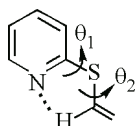


Схема 3

Однако метод ELF показывает такую точку на границе раздела двух бассейнов валентных электронов в области водородной связи. С позиции теории ELF 2-винилтиопиридин **3** отличается от остальных молекул **1, 2, 4, 5**, имеющих взаимодействие $\text{C—H}\cdots\text{X}$, лишь несколько более высоким значением индекса бифуркации θ_{CVBI} . С позиции метода QТАИМ отличие принципиально, поскольку этот метод не показывает наличия взаимодействия в молекуле **3** вовсе. Как свидетельствуют данные ELF, взаимодействие $\text{C—H}\cdots\text{X}$ имеет преимущественно электростатическую природу. По-видимому, вклад ковалентного связывания во взаимодействие $\text{C—H}\cdots\text{N}$ в 2-винилтиопиридине **3** настолько мал, что КТ такого взаимодействия на поверхности функции распределения электронной плотности отсутствует. В то же время функция локализации электронов отражает наличие КТ (3, -1) в каждом из двух граничащих бассейнов валентных электронов. Это свидетельствует о более широких возможностях метода ELF, применяемых для обнаружения слабых электростатических внутримолекулярных взаимодействий по сравнению с QТАИМ.

Экспериментально признаки образования ВМВС могут быть обнаружены по спектрам ЯМР ^1H , в которых должен наблюдаться в этом случае высокочастотный сдвиг сигнала мостикового атома водорода. Величина этого сдвига прямо пропорциональна силе взаимодействия

[43]. Подробный анализ экспериментальных данных, свидетельствующих о наличии ВМВС в молекулах **1**—**7**, содержится в работах [30—35]. Вместо модельных соединений **4**—**7** в них представлены спектры ЯМР ^1H реально синтезированных молекул **4a**—**7a**, имеющих сходное, но более сложное строение (схема 4).

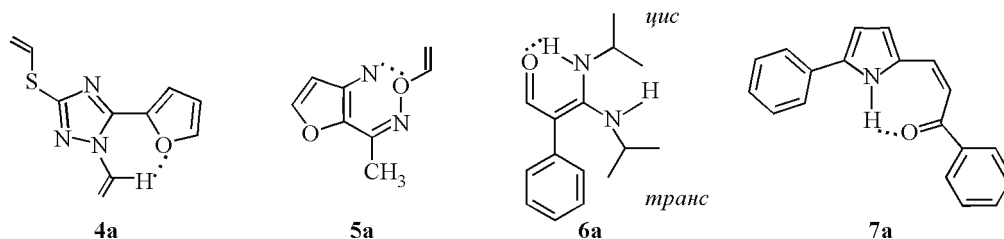


Схема 4

Рассчитанные молекулы **1**—**3** соответствуют реальным структурам. В качестве эталонных соединений, позволяющих оценить вклад в константу экранирования мостикового атома водорода, обеспечивающий высокочастотный сдвиг соответствующего сигнала в спектре ЯМР ^1H вследствие водородного связывания в молекулах **1**—**5** и **7**, использованы молекулы **10**—**15**. Эти молекулы максимально близки по строению к рассчитанным соединениям, однако не имеют ВМВС (схема 5). В молекуле **6** в качестве эталонного использован химический сдвиг атома водорода *транс*-NH-группы, не участвующей в водородном связывании (см. схему 4). Величины сдвигов $\Delta\delta$, индуцированных водородным связыванием, рассчитанные как разность химических сдвигов мостикового атома водорода в молекулах с ВМВС **1**—**3**, **4a**—**7a** и эталонных молекулах **10**—**15**, указаны в таблице.

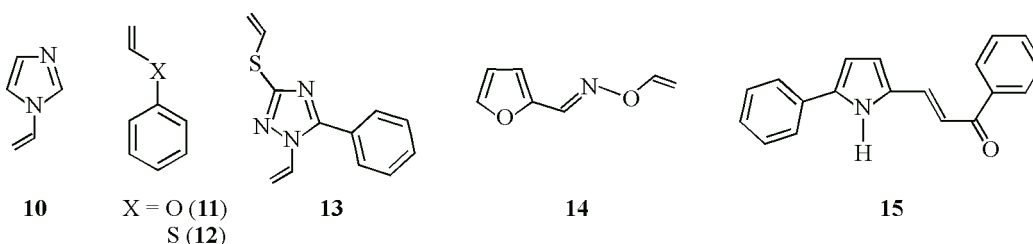


Схема 5

Как следует из данных таблицы, ВМВС $\text{N—H}\cdots\text{O}$ в молекулах **6** и **7** вызывают намного большее высокочастотное смещение резонанса протона группы N—H , чем ВМВС $\text{C—H}\cdots\text{X}$ ($\text{X}=\text{N}, \text{O}$) в молекулах **1**—**5** для группы C—H (5—7 и 0,6—1,2 м.д. соответственно, см. таблицу). Это указывает на значительно более высокую энергию взаимодействия в первом случае по сравнению со вторым. Скачкообразное возрастание экспериментального параметра $\Delta\delta$ в молекулах **6** и **7** по сравнению с молекулами **1**—**5** сопровождается резким изменением теоретических параметров θ_{CVBI} и ρ^{BCP} , характеризующих энергию водородного связывания. Следовательно, параметры θ_{CVBI} и ρ^{BCP} отражают реальное изменение энергии ВМВС.

К сожалению, однозначное отнесение мод валентных колебаний связей C—H в изученном ряду соединений чрезвычайно осложнено из-за их смешивания, что делает крайне трудным выявление смещений частот этих колебаний под воздействием ВМВС. Тем не менее в случае 2-винилоксипиридина **2** была проведена оценка смещения валентного колебания связи C—H в ИК спектре вследствие ВМВС $\text{C—H}\cdots\text{N}$ [44]. Это взаимодействие приводит к высокочастотному сдвигу полосы C—H на 60 см^{-1} (голубой сдвиг) [44]. В то же время было обнаружено, что ВМВС $\text{N—H}\cdots\text{O}$ индуцирует значительный низкочастотный сдвиг полосы колебаний N—H порядка 300 см^{-1} (красный сдвиг) [45, 46]. Таким образом, индекс бифуркации θ_{CVBI} может ока-

заться тем самым параметром, который обозначает "водораздел" между водородными связями голубого и красного сдвига частоты колебаний ковалентной связи донора водорода. Голубому сдвигу соответствует значительная по модулю положительная величина θ_{CVBI} , тогда как красному сдвигу отвечает отрицательная величина θ_{CVBI} .

Некоторые данные РСА позволяют увидеть взаимосвязь геометрических характеристик водородной связи и индекса бифуркации θ_{CVBI} . В 1,1'-дивинил-2,2'-биимидазолиле **1** расстояние $H\cdots N$ составляет 2,58 Å [36], что лишь незначительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода и азота (2,75 Å [47]). Такое расстояние отвечает слабому, преимущественно электростатическому взаимодействию, отражаемому положительным индексом бифуркации θ_{CVBI} . В молекулах **16**, **17** и **18**, аналогичных по строению с 2-(2-формилэтил)пирролом (**7**) (см. схему 6), по данным РСА расстояние $H\cdots O$ намного короче — 1,80, 1,70 и 1,74 Å соответственно [37, 38]. В этом случае взаимодействие в значительной мере ковалентное и индекс бифуркации θ_{CVBI} становится отрицательным.

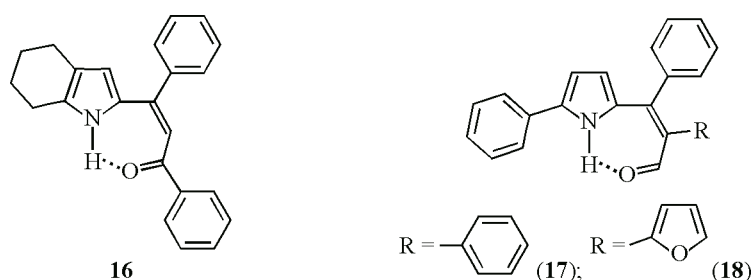


Схема 6

ВЫВОДЫ

Теория ELF обеспечивает важной информацией о природе ВМВС $C-H\cdots X$ ($X = N, O$). Положительные значения индекса бифуркации внутренних и валентных электронов свидетельствуют, что эта связь относится к категории слабых взаимодействий преимущественно электростатического характера. Это соответствует сравнительно небольшому сдвигу резонансной частоты мостикового атома водорода в спектре ЯМР 1H , голубому сдвигу валентного колебания ковалентной связи $C-H$ в спектре ИК и сближению атомов водорода и гетероатома на расстояние, которое лишь незначительно меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов. Использование индекса бифуркации внутренних и валентных электронов перспективно в отношении градации ВМВС по значениям энергии связывания.

Работа выполнена при содействии Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-00423-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sosa G.L., Peruchena N.M., Contreras R.H. // J. Mol. Struct. (Theochem). – 2002. – **577**, N 2-3. – P. 219.
2. Wojtulewski S., Grabowski S.J. // Chem. Phys. – 2005. – **309**, N 2-3. – P. 183.
3. Filarowski A., Maierz I. // J. Phys. Chem. A. – 2008. – **112**, N 4. – P. 3119.
4. Alkorta I., Elguero J., Limbach H.-H., Shenderovich I.G., Winkler T. // Magn. Reson. Chem. – 2009. – N 7. – P. 585.
5. Afonin A.V., Ushakov I.A., Vashchenko A.V., Kondrashov E.V., Rulev A.Yu. // Magn. Reson. Chem. – 2010. – **48**, N 9. – P. 661.
6. Li X., Wang Y., Zheng S., Meng L. // Struct. Chem. – 2012. – **23**, N 4. – P. 1233.
7. Majerz I. // J. Phys. Chem. A. – 2012. – **116**, N 30. – P. 7992.
8. Rincon L., Almeida R., Garcia-Aldea D., Diez y Riega H. // J. Chem. Phys. – 2001. – **114**, N 13. – P. 5552.
9. Parthasarathi R., Subramanian V., Sathyamurthy N. // J. Phys. Chem. A. – 2005. – **109**, N 5. – P. 843.
10. Mata I., Alkorta I., Espinosa E., Molins E. // Chem. Phys. Lett. – 2011. – **507**, N 1-3. – P. 185.
11. Nikolaenko T.Yu., Bulavin L.B., Hovorun D.M. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2012. – **14**, N 20. – P. 7441.
12. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // Chem. Phys. Lett. – 1998. – **285**, N 3-4. – P. 170.

13. *Shishkina A.V., Zhurov V.V., Stash A.I., Vener M.V., Pinkerton A.A., Tsirelson V.G.* // *Cryst. Growth Des.* – 2013. – **13**, N 2. – P. 816.
14. *Ващенко А.В., Афонин А.В.* // *Журн. структур. химии.* – 2014. – **55**, № 4. – С. 671
15. *Becke A.D., Edgecombe K.E.* // *J. Chem. Phys.* – 1990. – **92**, N 9. – P. 5397.
16. *Savin A., Nesper R., Wengert S., Fässler T.F.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1997. – **36**, N 17. – P. 1808.
17. *Finzel K., Kohout M.* // *Theor. Chem. Acc.* – 2013. – **132**, N 11. – P. 1392.
18. *March N.H.* // *Phys. Lett. A.* – 1986. – **113**, N 9. – P. 476.
19. *Levy M., Ou-Yang H.* // *Phys. Rev. A.* – 1988. – **38**, N 2. – P. 625.
20. *Fuster F., Silvi B.* // *Theor. Chem. Acc.* – 2000. – **104**, N 1. – P. 13.
21. *Alikhani M.E., Fuster F., Silvi B.* // *Struct. Chem.* – 2005. – **16**, N 3. – P. 203.
22. *Fuster F., Grabowski S.J.* // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – **115**, N 35. – P. 10078.
23. *Дребуцак И.В., Козлова С.Г.* // *Журн. структур. химии.* – 2010. – **51**, № 1. – С. 172.
24. *Mata C.F., Boyd R.J.* *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design.* – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co: Weinheim, 2007.
25. *Bader R.W.F.* *Atoms in Molecules. A Quantum Theory.* – Oxford: Clarendon Press, 1990.
26. *Alabugin I.V., Manoharan M., Peabody S., Weinhold F.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2003. – **125**, N 19. – P. 5973.
27. *Mizuno K., Imafuji S., Fujiwara T., Ohta T., Tamiya Y.* // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – **107**, N 16. – P. 3972.
28. *Barnes A.J.* // *J. Mol. Struct.* – 2004. – **704**, N 1-3. – P. 3.
29. *Katsumoto Y., Komatsu H., Ohno K.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2006. – **128**, N 29. – P. 9278.
30. *Афонин А.В., Воронов В.К., Тржцинская Б.В., Рудакова Е.В., Кейко В.В.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1987. – № 4. – С. 1264.
31. *Афонин А.В., Домнина Е.С., Байкалова Л.В., Воронов В.К.* // *Изв. АН СССР, Сер. хим.* – 1990. – № 12. – С. 2747.
32. *Afonin A.V., Vashchenko A.V., Takagi T., Kimura A., Fujiwara H.* // *Canad. J. Chem.* – 1999. – **77**, N 4. – P. 416.
33. *Afonin A.V., Ushakov I.A., Zinchenko S.V., Tarasova O.A., Trofimov B.A.* // *Magn. Reson. Chem.* – 2000. – **38**, N 12. – P. 994.
34. *Ушаков И.А., Афонин А.В., Воронов В.К., Степанова З.В., Собенина Л.Н., Михалева А.И.* // *Журн. орг. химии.* – 2003. – **39**, № 9. – С. 1391.
35. *Afonin A.V., Ushakov I.A., Vashchenko A.V., Kondrashov E.V., Rulev A.Yu.* // *Magn. Reson. Chem.* – 2010. – **48**, N 9. – P. 661.
36. *Сокол В.И., Байкалова Л.В., Домнина Е.С., Порай-Кошиц М.А.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1992. – № 6. – С. 1376.
37. *Чипанина Н.Н., Турчанинов В.К., Воронцов И.И., Антипин М.Ю., Степанова З.В., Собенина Л.Н., Михалева А.И., Трофимов Б.А.* // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2002. – № 1. – С. 107.
38. *Степанова З.В., Собенина Л.Н., Михалева А.И., Ушаков И.А., Елохина В.Н., Воронцов И.И., Антипин М.Ю., Трофимов Б.А.* // *Журн. орган. химии.* – 2003. – **39**, № 11. – С. 1705.
39. *Ващенко А.В., Афонин А.В.* // *Журн. структур. химии.* – 2013. – **54**, № 6. – С. 997.
40. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G.S., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A.J., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin D., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* *Gaussian 09.* – Wallingford CT, Gaussian Inc., 2009.
41. *Keith T.A.* *AIMAll*, Version 11.12.19, <aim.tkgristmill.com> 2011.
42. *Noury S., Krokidis X., Fuster F., Silvi B.* *Topmod* package. – 1997.
43. *Abraham R.J., Mobli M.* // *Magn. Reson. Chem.* – 2007. – **45**, N 7. – P. 865.
44. *Afonin A.V., Vashchenko A.V.* // *J. Mol. Struct. (Theochem).* – 2010. – **940**, N 1-3. – P. 56.
45. *Трофимов Б.А., Степанова З.В., Собенина Л.Н., Михалева А.И., Вакульская Т.И., Елохина В.Н., Ушаков И.А., Торяшинова Д.-С.Д., Косицина Э.И.* // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1999. – № 8. – С. 1562.
46. *Чипанина Н.Н., Степанова З.В., Гаврилова Г.Г., Собенина Л.Н., Михалева А.И.* // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2000. – № 11. – С. 1945.
47. *Taylor R., Kennard O.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1982. – **104**, N 19. – P. 5063.