ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 5, с. 702–711

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК: 541.571.9

ВЛИЯНИЕ ГАЛОГЕНА ПРИ АТОМЕ ДВУХВАЛЕНТНОЙ СЕРЫ НА СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ С ХАЛЬКОГЕННОЙ И ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

© 2023 г. А. Н. Исаев[a],*

[a] *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Россия*

**e-mail: isaevaln@ioc.ac.ru*

Поступила в редакцию 10.04.2022 г.
После доработки 28.11.2022 г.
Принята к публикации 29.11.2022 г.

Квантово-химическим методом MP2/aug-cc-pVTZ проведены расчеты бинарных комплексов с халькогенной связью (А-комплексы) и водородной связью (Б-комплексы), образованных молекулами SHX (X = F, Cl, Br, OH) двухвалентной серы и молекулой воды. Проведены NBO-анализ, топологический анализ электронной плотности и разложение энергии связи на компонеты для комплексов обоих типов. Квантово-химические расчеты показали, что энергии связи, энергии межорбитального взаимодействия мономеров, а также величины электронной плотности в критической точке (3, –1) межмолекулярного контакта в А- и Б-комплексах имеют близкие значения. Основной вклад в стабилизацию комплексов вносит электростатическое взаимодействие, однако в Б-комплексах значителен также вклад компоненты с переносом заряда. Заметную роль в связывании мономеров в комплексах обоих типов играет дисперсионная энергия. Согласно проведенным расчетам взаимопревращение А- и Б-комплексов происходит с очень низким активационным барьером.

Ключевые слова: нековалентные взаимодействия, халькогенная и водородная связь, структура переходного состояния, MP2/aug-cc-pVTZ -расчеты

DOI: 10.31857/S0044453723050114, **EDN:** MQVDHT

Межмолекулярные (нековалентные) взаимодействия лежат в основе различных физико-химических процессов и биохимических реакций. В исследованиях в последние десятилетия были получены доказательства того, что ключевую роль в межмолекулярных взаимодействиях играет электростатика. Так, еще в 1977 году было высказано мнение, что водородное связывание в молекулярных комплексах определяется существованием области положительного электростатического потенциала (ESP) на атоме водорода [1]. Последующие исследования показали, что появление областей положительного и отрицательного ESP является результатом перераспределения электронной плотности при образовании молекулы из атомов. Положительный электростатический потенциал связан с областью пониженной электронной плотности, которая может появляться на продолжении ковалентной σ-связи. Такая область пониженной электронной плотности получила в литературе название σ-дырки (σ-hole) [2].

Взаимодействие положительного ESP-потенциала электронодефицитной σ-дырочной области с донором неподеленной пары приводит к электростатической стабилизации молекулярного комплекса. К настоящему времени способность к межмолекулярному σ-дырочному связыванию выявлена у элементов IV–VII групп периодической таблицы, на ковалентно-связанных атомах которых найдены области положительного электростатического потенциала [3–6]. Межмолекулярное связывание с участием атомов этих элементов получило в литературе название тетрельной, пниктогенной, халькогенной и галогенной связей.

Величина связанного с σ-дыркой ESP-потенциала, которая в значительной степени определяется электронной плотностью на σ-дырке, зависит от поляризуемости атома и его электронодонорных свойств. Дефицит электронной плотности увеличивается при переходе от легкого к тяжелому атому в данной группе периодической таблицы [7]. Большие тяжелые атомы имеют более высокую поляризуемость и менее электроотрицательны, что приводит к бóльшим положительным значе-

ниям ESP. Электростатический потенциал в области σ-дырки растет с увеличением электроноакцепторных свойств других частей молекулы и весьма чувствителен к распределению заряда во всей молекуле [8]. Помимо электростатического взаимодействия в молекулярных комплексах при σ-дырочном связывании заметную роль могут играть дисперсионные силы [9–12], а также межорбитальное взаимодействие с переносом заряда [13–16].

Хотя в настоящее время нековалентные взаимодействия активно изучаются теоретической химией, работ, в которых проводится прямое сравнение σ-комплексов разного типа, по-прежнему немного, и ряд важных вопросов остается малоизученным. Например, можно ли говорить, что природа межмолекулярного взаимодействия в σ-комплексах с водородной и халькогенной связью одинакова, если рассматривать электростатическую, донорно-акцепторную и дисперсионную компоненты энергии связи? С целью получить ответ на этот вопрос в настоящей работе с использованием квантово-химических методов выполнен сравнительный анализ свойств водородной связи S–H···O и халькогенной связи X–S···O в комплексах, образованных молекулами SHX (X = F, Cl, Br, OH) двухвалентной серы с молекулой воды.

МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

Рассмотрены простые бинарные комплексы, в которых роль донора электронной пары (основания Льюиса) играла молекула воды, а функцию акцептора–кислоты Льюиса выполняли молекулы SHX (X = F, Cl, Br, OH), содержащие атом двухвалентной серы S(II). Проводился сравнительный анализ σ-дырочного связывания для двух вариантов ориентации мономеров. В соответствии с локализацией областей пониженной электронной плотности и положительного электростатического потенциала (ESP) (см. рис. 1), в σ-дырочном связывании может участвовать как атом серы, так и атом водорода молекулы SHX. В комплексах первого типа (комплексы А) молекула SHX образует с молекулой воды халькогенную связь S···O, а в комплексах второго типа (комплексы Б) – водородную связь S–H···O.

Квантово-химические расчеты молекулярных комплексов типов А и Б проведены по программе Gaussian 09 [17] методом MP2/aug-cc-pVTZ, который в последние годы широко используется при исследовании нековалентных взаимодействий. В исследовании [18] межмолекулярных взаимодействий различной природы было показано, что метод MP2 [19] теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка дает корректное описание свойств молекулярных комплексов при проведении расчетов в корреляционно-согласованных базисах Даннинга aug-cc-pVxZ (x = T, Q), дополненных диффузными функциями [20].

Структуры, найденные в расчетах с полной оптимизацией геометрии, были проверены на отсутствие мнимых частот в матрице силовых констант. Энергии связи в молекулярных комплексах были определены как разность между полной энергией комплекса и суммой полных энергий изолированных мономеров и далее скорректированы с учетом суперпозиционной ошибки базисного набора (BSSE) согласно схеме Бойса–Бернарди [21]. Анализ орбиталей натуральных связей (NBO) [22, 23] и расчеты химических сдвигов ЯМР по методу GIAO [24, 25] проводились с использованием процедур, включенных в программный пакет Gaussian 09.

Молекулярные графы построены на основе данных квантово-химических расчетов с помощью программы Multiwfn [26]. Для анализа топологии электронной плотности в комплексах по теории Бейдера [27, 28] использован метод AIM программы Gaussian 09 и программа Multiwfn. Разложение энергии взаимодействия мономеров на компоненты выполнено с использованием програмного пакета GAMESS [29, 30].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Геометрия и энергия связи. Бинарные комплексы с халькогенной и водородной связью (А- и Б-комплексы, соответственно), которые рассматриваются в настоящей статье, показаны на рис. 2. Расчетные геометрические параметры комплексов приведены на рисунке и в табл. 1. Из таблицы видно, что хотя межмолекулярное расстояние в Н-связанных комплексах заметно меньше, чем в комплексах с халькогенной связью, энергии связи в комплексах обоих типов оказываются близки, ~4–6 ккал/моль. По данным расчетов наиболее прочную халькогенную связь S···O с молекулой воды образует молекула SHF. Этот вывод согласуется с результатами квантово-химических расчетов [31] на уровне MP2/aug-cc-pVDZ комплексов, образованных галогензамещенными производными молекулы SH_2 с молекулой аммиака. Согласно [31] энергия халькогенной связи в комплексе $H_3N{\cdots}SHF$ превышает 10 ккал/моль, тогда как в комплексе $H_3N{\cdots}SHBr$ она менее 5 ккал/моль.

С уменьшением электроотрицательности заместителя-галогена X при атоме S в молекулах SHX на атоме серы уменьшается значение положительного ESP-потенциала, что приводит к увеличению расстояния между мономерами в А-комплексах и уменьшению энергии халькогенной связи. В Б-комплексах с Н-связью мы видим

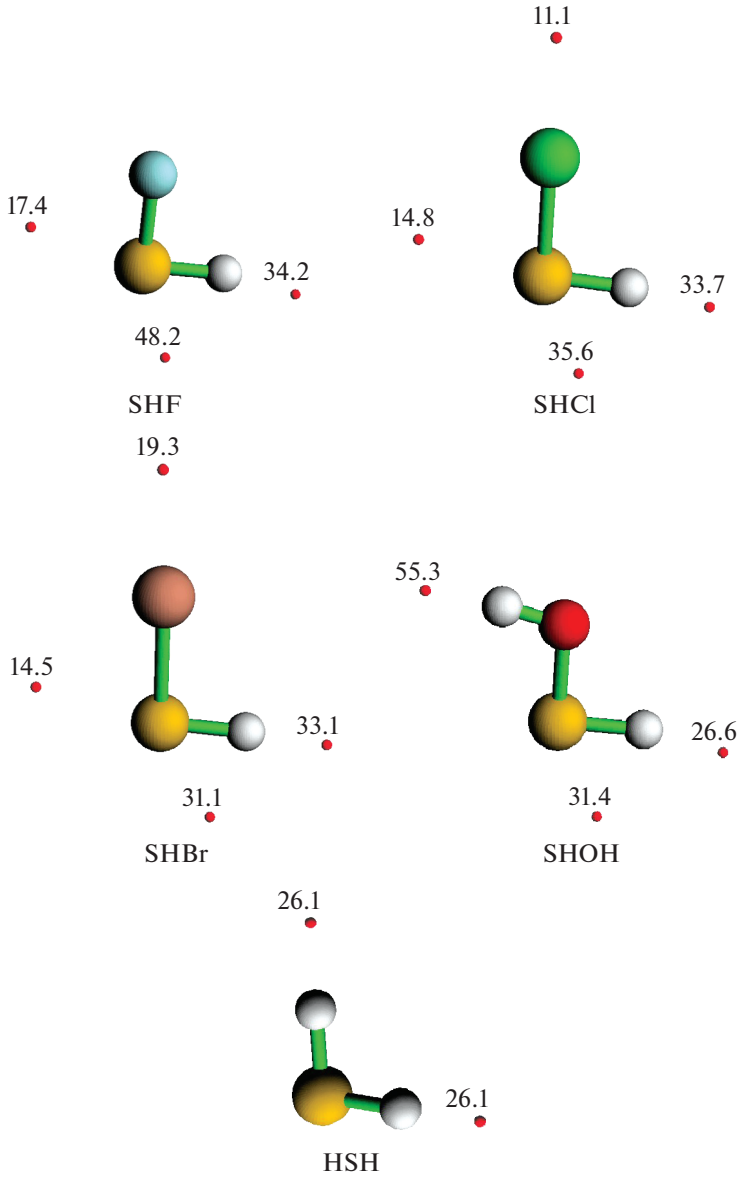

Рис. 1. Положение максимумов положительного электростатического потенциала ESP на ван-дер-ваальсовой поверхности молекул двухвалентной серы, образующих бимолекулярные комплексы с халькогенной и водородной связью. Значения максимумов ESP (ккал/моль) найдены с использованием программы Multiwfn.

обратную картину: энергия H-связи S–H···O возрастает с уменьшением электроотрицательности галогена в ряду H_2O···HSF < H_2O···HSCl < < H_2O···HSBr. Интересно, что при этом энергия H-связи в комплексах галогензамещенных производных заметно выше, чем в комплексе H_2O···HSH. Энергия как халькогенной, так и водородной связи найдена наименьшей в комплексах, образованных молекулой SHOH.

Как показывает табл. 1, значения углов θ_{XSO} и θ_{SHO} координации мономеров в комплексах с халькогенной и водородной связью заметно отклоняются от 180°; при этом не выявляется какой-либо тенденции для этих углов с изменением электроотрицательности соседнего с серой атома галогена. В то же время наблюдается линейная корреляция между углами θ и углом α, определяющим положение максимума положительного ESP на атомах серы и водорода в молекулах, которые образуют соответствующие комплексы А- и Б-типа (рис. 3).

Ковалентные связи S–X и S–H молекул SHX при образовании ими халькогенной и водородной связи с молекулой воды удлиняются; при этом наблюдается следующее отличие для А- и Б-комплексов. С уменьшением электроотрицательности заместителя X удлинение ковалентной свя-

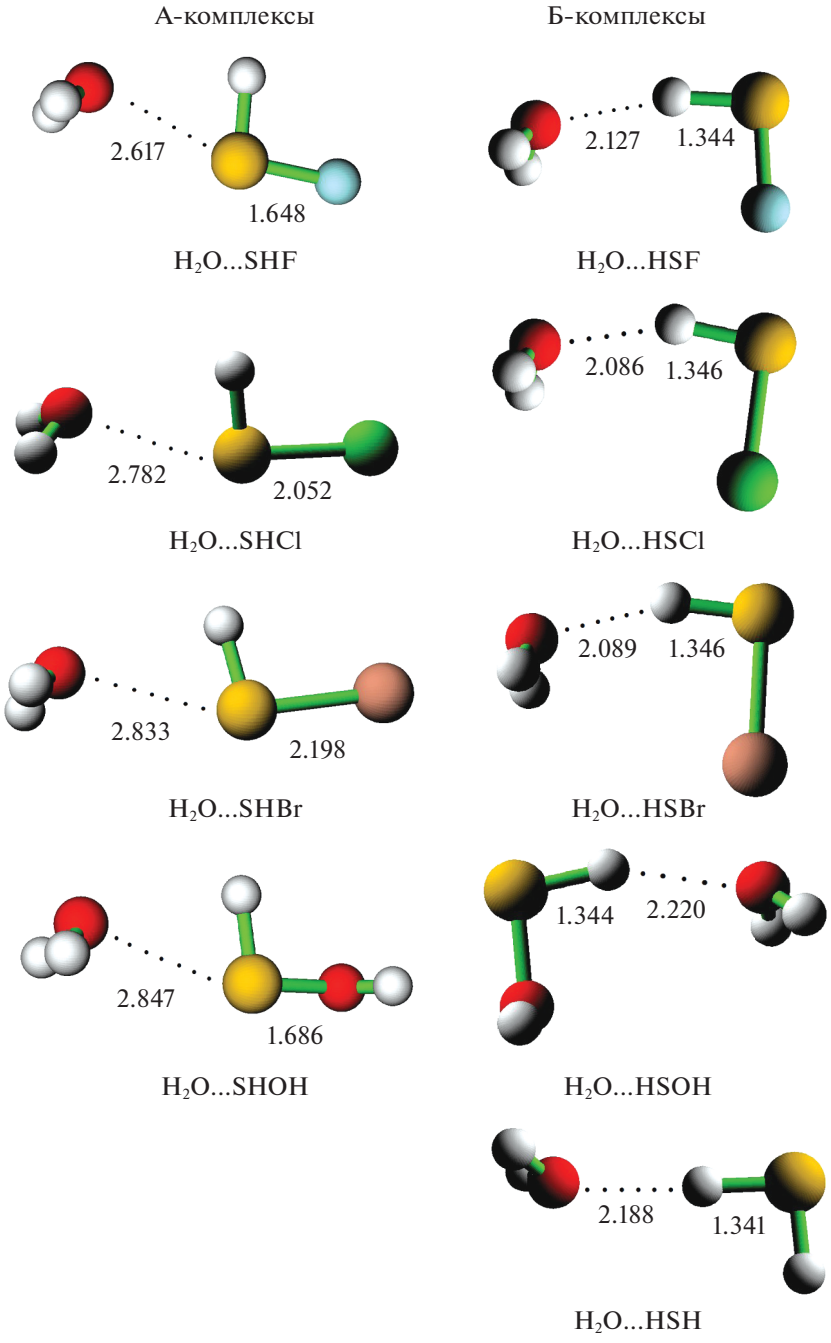

Рис. 2. Молекулярные комплексы с халькогенной связью S···O (А-комплексы) и с водородной связью S–H···O (Б-комплексы), образованные соединениями двухвалентной серы и молекулой воды. Числа указывают межатомные расстояния в Å.

зи S–X мономера в комплексе А уменьшается, тогда как удлинение связи S–H при образовании комплекса Б становится больше. Соответствующие изменения длины ковалентной связи при комплексообразовании отражает частотный сдвиг $\Delta\nu_{SX}$ и $\Delta\nu_{SH}$ в ИК-спектрах; в обоих случаях наблюдается красное смещение SX- и SH-полос валентного колебания.

Несколько неожиданным оказался результат NMR-анализа экранирования ядра атома серы, представленный в табл. 1. Расчеты методом GIAO показали усиление экранирования в комплексах с халькогенной связью. Химический сдвиг в высокочастотную область особенно велик в комплексе $H_2O\cdots SHF$, образованном молекулами воды и SHF.

Таблица 1. Межмолекулярное расстояние R(S···O) и R(H···O), максимальное значение положительного электростатического потенциала ESP на атомах серы и водорода в молекулах SHX, угол α, определяющий положение максимума ESP, угол θ_{XSO} (θ_{SHO}) халькогенной и водородной связи, изменение длины ΔR_{SX} (ΔR_{SH}) ковалентных связей S–X и S–H, частотный сдвиг $\Delta\nu_{SX}$ ($\Delta\nu_{SH}$) полосы в ИК-спектре, химический сдвиг δ_S (δ_H) на атомах серы и водорода и энергия связи E_{bind} в комплексах с халькогенной и водородной связью

Молеку-лярный комплекс	R(S···O)/R(H···O), Å	ESP, ккал/моль	α, град	$\theta_{XSO}/\theta_{SHO}$, град	$\Delta R_{SX}/\Delta R_{SH}$, мÅ	$\Delta\nu_{SX}/\Delta\nu_{SH}$, $см^{-1}$	δ_S/δ_H, ppm	E_{bind}, ккал/моль	
								без BSSE	с BSSE
А-комплекс халькогенная связь									
H_2O···SHF	2.617	48.2	162.6	166.6	14.4	−34.4	103.7	5.96	5.47
H_2O···SHCl	2.782	35.6	158.4	163.6	12.7	−18.0	6.5	4.45	4.00
H_2O···SHBr	2.833	31.1	157.2	161.9	10.4	−9.7	3.9	4.18	3.58
H_2O···SHOH	2.847	31.4	156.7	164.3	7.2	−13.5	15.0	3.72	3.32
Б-комплекс водородная связь									
H_2O···HSF	2.127	34.2	161.3	165.0	4.2	−48.2	−2.3	3.88	3.49
H_2O···HSCl	2.086	33.7	153.8	159.4	7.0	−79.2	−2.9	4.41	3.96
H_2O···HSBr	2.089	33.1	150.2	157.9	7.2	−81.3	−3.1	4.64	3.98
H_2O···HSOH	2.220	26.6	155.7	160.1	1.5	−24.4	−1.9	2.93	2.53
H_2O···HSH	2.188	26.1	174.1	176.1	5.2	−45.8	−2.3	2.98	2.65

Анализ натуральных орбиталей (NBO-анализ). Особенности координации мономеров относительно друг друга при халькогенном и водородном связывании обуславливают различия в межорбитальном взаимодействии. Образованию σ-комплекса с халькогенной связью отвечает перекрывание n_O-орбитали неподеленной электронной пары кислорода молекулы воды и анти-σ-орбитали σ^*_{SX} ковалентной связи S–X-молекулы SHX. В Н-связанном комплексе в межорбитальное взаимодействие мономеров вовлечены неподеленная пара кислорода и анти-σ-орбиталь σ^*_{SH} ковалентной связи S–H.

Межорбитальное перекрывание определяет донорно-акцепторное взаимодействие мономеров с переносом заряда с молекулы воды. Количественной оценкой донорно-акцепторного взаимодействия является энергия $E(2)$ возмущения второго порядка. В табл. 2 приведены значения $E(2)$, отвечающие межорбитальному взаимодействию $n_O \rightarrow \sigma^*_{SX}$ и $n_O \rightarrow \sigma^*_{SH}$ в А- и Б-комплексах соответственно. Из данных таблицы можно видеть, что значения $E(2)$ для случаев халькогенной и водородной связи в рассматриваемых комплексах очень близки, 5–8 ккал/моль. Для сравнения, рассчитанные методом MP2/aug-cc-pVTZ энергии $E(2)$ межорбитального взаимодействия мономеров в комплексах Cl^-···SCO и Cl^-···SCS с халькогенной связью S···Cl составляют 8.56 и 7.91 ккал/моль [4]. Величина электронного заряда Q_{tr}, который переходит с молекулы воды, в комплексах обоих типов хорошо коррелирует с заселенностью η n_O-орбитали неподеленной пары кислорода воды.

При образовании σ-комплексов с халькогенной связью изменение NPA-заряда Δq_S на атоме серы заметно меньше, чем изменение NPA-заряда Δq_H на атоме водорода в Н-связанных комплексах. В А-комплексах наблюдается контринтуитивная тенденция увеличения положительных значений Δq_S с уменьшением электроотрицательности атома галогена, ковалентно связанного с серой. Расчетные величины Δq_O на атоме кислорода молекулы воды в А- и Б-комплексах близки и отрицательны, что ожидаемо из соображений электростатической стабилизации комплексов.

Топологический анализ. Анализ топологии электронной плотности в комплексах с халькогенной и водородной связью методом AIM-теории Бейдера [27, 28] показывает существование связевого пути, соединяющего атом кислорода с серой в А-комплексах и с водородом в Б-комплексах. На рис. 4 представлены молекулярные графы комплексов H_2O···SHF и H_2O···HSF, а значения топологических параметров критической точки связи BCP (3, −1) для межмолекулярных контактов S···O и H···O даны в табл. 3. Второй столбец таблицы показывает электронную плот-

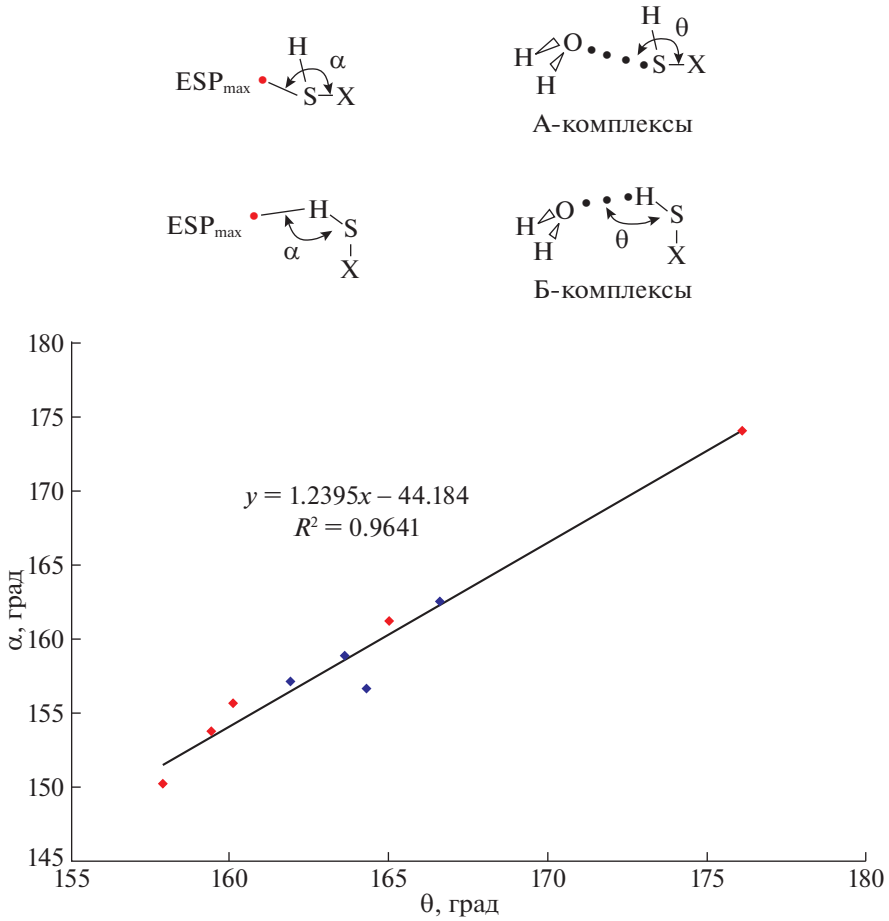

Рис. 3. Линейная корреляция между значениями угла α, определяющего положение максимума положительного электростатического потенциала вблизи атомов серы и водорода в молекулах двухвалентной серы, и угла θ ориентации мономеров в комплексах с халькогенной связью S···O (синие значки) и комплексах с водородной связью S–H···O (красные значки).

ность ρ_{BCP} в критической точке, которая считается показателем прочности межмолекулярной связи [32, 33]. В А- и Б-комплексах значения ρ_{BCP} близки и варьируют от 0.013 a.u. до 0.020 a.e., попадая в интервал значений, характерный для комплексов с водородной связью, 0.002 a.e. < ρ_{BCP} < < 0.035 a.e. [34].

Из табл. 3 видно, что лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho_{BCP}$ в критической точке связи (3, –1) во всех комплексах имеет положительное значение, что характерно для систем с закрытыми оболочками. В комплексах обоих типов отмечаются близкие значения плотности потенциальной энергии V_{BCP} и плотности полной энергии H_{BCP} в критической точке межмолекулярных контактов. Во всех комплексах значения H_{BCP} положительны, что позволяет исключить заметную роль ковалентной составляющей как в водородном, так и в халькогенном связывании [35]. Несколько бóльшие значения LOL- и ELF-параметров указывают на более выраженную локализацию орбиталей и электронов в критической точке водородной связи по сравнению с халькогенной связью. Меньшие значения эллиптичности лапласиана ε в Б-комплексах также свидетельствуют о том, что структурная стабильность комплексов с Н-связью несколько выше, чем у комплексов с халькогенным σ-связыванием. Отметим, что электростатический потенциал ESP в критической точке межмолекулярных контактов S···O и H···O в рассматриваемых нейтральных комплексах имеет положительное значение в отличие от анионных комплексов, в которых ESP, как правило, отрицателен [36, 37].

Разложение энергии связи на составляющие. Полезную информацию о природе межмолекулярного взаимодействия дает анализ составляющих энергии связи в молекулярном комплексе. В табл. 4 представлены значения компонент энергии взаимодействия мономеров в А- и Б-комплексах, рассчитанные по схеме Китауры–Морокумы [38]. Из данных таблицы видно, что

Таблица 2. Процентный вклад *p*-орбитали % *p* в гибридные орбитали, NPA-заселенность η-орбитали, изменение NPA-заряда Δq на атомах при образовании комплекса, перенесенный с молекулы воды заряд Q_{tr} и энергия возмущения $E(2)$ второго порядка в комплексах с халькогенной и водородной связью

Молекулярный комплекс	n_O-орбиталь		$\sigma^*_{SX}/\sigma^*_{SH}$		Δq, me		Q_{tr}, me	$E(2)$, ккал/моль
	% *p*	η	% *p*	η	$\Delta q_S/\Delta q_H$	Δq_O		
А-комплекс халькогенная связь								
$H_2O\cdots SHF$	$79.81sp^{3.97}$	1.9743	$90.01sp^{11.65}$	0.0290	−6.1	−10.0	19.5	9.05
$H_2O\cdots SHCl$	$79.32sp^{3.86}$	1.9829	$89.65sp^{12.03}$	0.0167	14.3	−9.7	11.9	5.79
$H_2O\cdots SHBr$	$79.72sp^{3.95}$	1.9848	$90.04sp^{12.25}$	0.0142	19.5	−9.1	10.5	4.93
$H_2O\cdots SHOH$	$87.07sp^{6.80}$	1.9864	$88.32sp^{8.37}$	0.0167	−2.9	−7.7	8.7	4.40
Б-комплекс водородная связь								
$H_2O\cdots HSF$	$73.26sp^{2.75}$	1.9881	$83.42sp^{5.36}$	0.0188	48.2	−13.1	7.5	6.28
$H_2O\cdots HSCl$	$78.14sp^{3.59}$	1.9858	$81.91sp^{4.99}$	0.0201	50.7	−11.3	9.4	7.57
$H_2O\cdots HSBr$	$81.30sp^{4.38}$	1.9853	$81.81sp^{4.94}$	0.0190	49.6	−10.3	10.0	7.65
$H_2O\cdots HSOH$	$72.34sp^{2.62}$	1.9914	$83.72sp^{5.45}$	0.0203	43.7	−10.6	4.5	4.05
$H_2O\cdots HSH$	$62.64sp^{4.89}$	1.9914	$82.34sp^{4.89}$	0.0072	42.1	−10.8	5.3	4.18

Таблица 3. Электронная плотность ρ, лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho$, эллиптичность лапласиана ε, плотность потенциальной энергии V_{BCP}, плотность полной энергии H_{BCP}, параметры локализации электронов ELF и орбиталей LOL и электростатический потенциал ESP в критической точке межмолекулярных контактов S···O и H···O в комплексах с халькогенной и водородной связью

Молекулярный комплекс	Топологические параметры					ELF	LOL	ESP
	ρ	$\nabla^2\rho$	ε	V_{BCP}	H_{BCP}			
А-комплекс халькогенная связь								
$H_2O\cdots SHF$	0.0203	0.0882	0.0952	−0.0179	0.0021	0.0451	0.1786	0.1492
$H_2O\cdots SHCl$	0.0150	0.0669	0.2315	−0.0119	0.0024	0.0323	0.1545	0.0869
$H_2O\cdots SHBr$	0.0138	0.0615	0.3929	−0.0106	0.0024	0.0296	0.1488	0.0697
$H_2O\cdots SHOH$	0.0129	0.0595	0.3519	−0.0109	0.0023	0.0257	0.1399	0.0674
Б-комплекс водородная связь								
$H_2O\cdots HSF$	0.0172	0.0676	0.0361	−0.0121	0.0024	0.0489	0.1850	0.0804
$H_2O\cdots HSCl$	0.0193	0.0738	0.0332	−0.0140	0.0022	0.0568	0.1972	0.0929
$H_2O\cdots HSBr$	0.0194	0.0737	0.0357	−0.0140	0.0022	0.0576	0.1983	0.0941
$H_2O\cdots HSOH$	0.0140	0.0561	0.0359	−0.0093	0.0024	0.0382	0.1663	0.0474
$H_2O\cdots HSH$	0.0144	0.0587	0.0581	−0.0098	0.0024	0.0382	0.1662	0.0525

Примечание. Все величины кроме ε даны в а.е.

процентное соотношение вкладов в халькогенное и водородное связывание заметно отличается. В А-комплексах с халькогенной связью вклад электростатического взаимодействия (ES-компонента) заметно превышает компоненту с обменным отталкиванием (EX), которая составляет около 60% от ES-компоненты. В Б-комплексах с Н-связью электростатическое взаимодействие также доминирует, но величины ES- и EX-компонент отличаются не столь существенно. В стабилизации Б-комплексов заметную роль играет также компонента с переносом заряда (CT), вклад которой в энергию водородной связи достигает 40% от вклада электростатического взаимодействия.

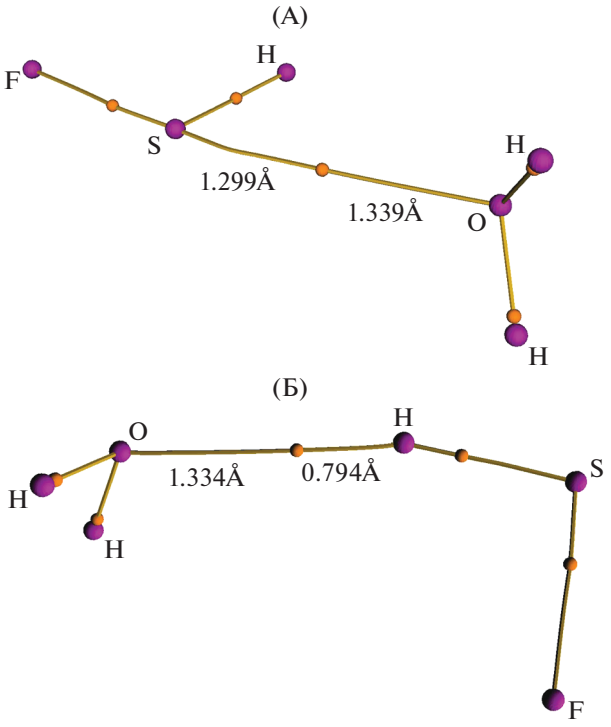

Рис. 4. Молекулярные графы электронной плотности, построенные для комплекса $H_2O\cdots SHF$ с халькогенной связью S···O (А) и комплекса $H_2O\cdots HSF$ с водородной связью O···H–S (Б). Пурпурные и оранжевые сферы отвечают критическим точкам (3,−3) и (3, −1) соответственно; коричневые линии обозначают связевые пути. Числа указывают расстояние от ядра атома до критической точки (3, −1) межмолекулярного контакта.

Значения дисперсионной энергии, которую можно определить как энергию электронной корреляции E_{corr}, приведены в последнем столбце табл. 4 и дополняют разложение Китауры–Морокумы. Величины E_{corr} найдены как разность полных энергий комплексов, рассчитанных на post-SCF- и SCF-уровнях теории, и составляют 1.5–2.5 ккал/моль в комплексах обоих типов. Поскольку энергии связи в рассматриваемых комплексах невелики (~4 ккал/моль), дисперсионные взаимодействия играют довольно важную роль в их стабилизации.

Взаимопревращение комплексов. Расчеты показывают, что в рассматриваемых комплексах мономеры могут легко менять взаимную ориентацию; при этом комплекс А переходит в комплекс Б и наоборот. Структура переходного состояния (ПС) подобного взаимопревращения комплексов была найдена с использованием процедуры QST3 программы Gaussian 09. Расчетная геометрия переходных состояний для реакции А ↔ Б взаимопревращения комплексов показана на рис. 5. Из рисунка мы видим, что с уменьшением электроотрицательности заместителя-галогена при атоме серы в ПС наблюдается уменьшение угла OHS со 141.2° в комплексе, образованном молекулой HSF, до 118.4° при образовании комплекса молекулой HSBr, а расстояние S···O уменьшается соответственно с 3.363 до 3.193 Å.

Наблюдаемая тенденция для атомов галогенов находится в согласии с расчетной энергией связи в А- и Б-комплексах. Как видно из данных табл. 1, молекула HSF образует намного более прочную халькогенную связь по сравнению с водородной, т.е. А-комплексу $H_2O\cdots SHF$ на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) отвечает глобальный минимум, а Б-комплексу $H_2O\cdots HSF$ – локальный. Поэтому переход Б → А происходит с образованием раннего переходного состояния, когда атом водорода молекулы HSF в ПС не очень сильно смещается с линии Н-связи S–H···O. В случае с молекулой HSBr ситуация обратная: Н-связь с молекулой воды оказывается прочнее, чем халькогенная, и глобальный минимум на ППЭ отвечает Б-комплексу $H_2O\cdots HSBr$. Поэтому в ПС при превращении Б → А мы видим заметное отклонение угла OHS от линейного и сближение атомов серы и кислорода мономеров.

На рис. 5 приведены также величины активационных барьеров взаимопревращений А → Б (E_1) и Б → А (E_2). Для всех комплексов расчетные барьеры не превышают 2 ккал/моль, что определяет легкость взаимопревращения А ↔ В комплексов. Отметим, что топологический анализ показывает для всех комплексов существование в переходном состоянии только одного межмолекулярного связывающего пути H···O, соединяющего атом кислорода молекулы воды и водород молекулы HSX. Таким образом, доминирующим взаимодействием между мономерами при образовании ПС является водородное связывание. Из литературных данных известно, что в Н-связанных молекулярных комплексах угол водородной связи X–H···Y может отклоняться от линейного до значений в 110° [39].

Таким образом, квантово-химические расчеты бинарных комплексов $H_2O\cdots SHX$ с халькогенной связью (А-комплексы) и комплексов $H_2O\cdots HSX$ с водородной связью (Б-комплексы) показали, что пространственная ориентация мономеров определяется положением максимумов положительного электростатического ESP-потенциала на атомах серы и водорода молекулы SHX. По данным расчетов энергии халькогенной связи в комплексах А и водородной связи в комплексах Б имеют близкие значения. В комплексах обоих типов наблюдается удлинение ковалентной связи, вовлеченной в межмолекулярное связывание, т.е S–X- и S–H-связей, и смещение полосы соответствующего валентного колебания в ИК-спектре в длинноволновую область.

Таблица 4. Компоненты энергии связи (ккал/моль) в комплексах с халькогенной и водородной связью, полученные с использованием схемы Китауры–Морокумы и данных MP2/aug-cc-pVTZ расчетов

Молекулярный комплекс	Компонента энергии связи				
	ES	EX	POL	CT	DISP
А-комплекс халькогенная связь					
$H_2O\cdots SHF$	−12.24	7.46	−0.92	−2.80	−2.47
$H_2O\cdots SHCl$	−9.72	6.71	−0.93	−2.87	−1.87
$H_2O\cdots SHBr$	−4.37	2.72	−0.34	−0.93	−1.93
$H_2O\cdots SHOH$	−6.69	3.75	−0.58	−1.59	−1.81
Б-комплекс водородная связь					
$H_2O\cdots HSF$	−10.60	8.56	−0.98	−3.51	−1.42
$H_2O\cdots HSCl$	−12.88	11.63	−1.21	−4.71	−1.85
$H_2O\cdots HSBr$	−14.65	14.70	−1.33	−5.81	−2.13
$H_2O\cdots HSOH$	−8.36	5.89	−0.51	−3.16	−1.43
$H_2O\cdots HSH$	−5.37	5.08	−0.62	−2.23	−1.32

Примечание. Обозначения ES, EX, POL и CT относятся к компонентам электростатического взаимодействия, обменного отталкивания, поляризации и переноса заряда соответственно. Компоненты с отрицательным знаком являются связывающими. Компонента MIX в разложении Китауры–Морокумы в таблицу не включена. DISP – энергия дисперсии, которая определена как расчетное значение энергии электронной корреляции.

Энергии $E(2)$ межорбитального взаимодействия в А- и Б-комплексах также близки, а величина переноса заряда с молекулы воды хорошо коррелирует с заселенностью орбитали неподеленной пары кислорода. Расчетные значения топологических параметров типичны для систем с закрытой электронной оболочкой и указывают на немного более высокую структурную стабильность комплексов с Н-связью. В рассмотренных комплексах доминирующей компонентой энергии межмолекулярного взаимодействия является электростатика; однако в комплексах с Н-связью величины электростатического вклада и энергии обменного отталкивания близки. В Б-комплексах значительный вклад в стабилизацию комплексов вносит компонента с переносом заряда, которая приближается к 40% от электростатической компоненты. Для комплексов обоих типов существенными оказываются дисперсионные взаимодействия; в комплексах с халькогенной связью энергия дисперсии сопоставима с компонентой с переносом заряда.

С уменьшением электроотрицательности галогена при атоме серы отмечается уменьшение стабильности А-комплекса и увеличение стабильности Б-комплекса, при этом глобальный минимум на ППЭ для комплекса А превращается в локальный. По данным расчетов имеет место легкое взаимопревращение комплексов; активационный барьер перехода А ↔ Б не превышает 2 ккал/моль. Межмолекулярное связывание мономеров в переходном состоянии определяется водородной связью S–H···O, угол которой варьирует от 118 до 141°.

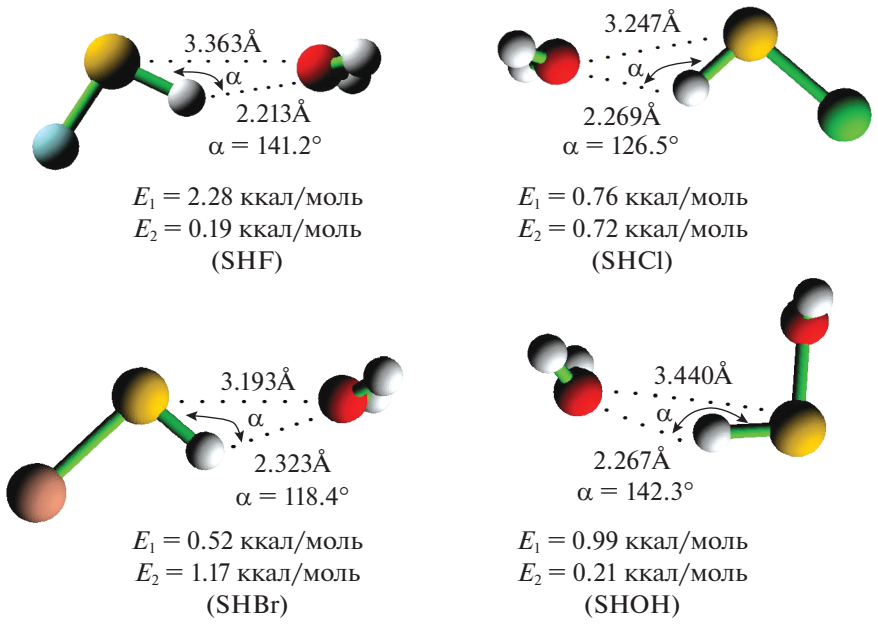

Рис. 5. Структура переходного состояния для взаимопревращения комплексов А ↔ Б. E_1 и E_2 показывают величину активационного барьера перехода А → Б и Б → А соответственно. В скобках указана молекула SHX, образующая комплекс с водой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kollman P.* // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 4875.
2. *Clark T., Hennemann M., Murray J.S., Politzer P.* // J. Mol. Model. 2007. V. 1. P. 291.
3. *Auffinger P., Hays F.A., Westhof E., Ho P.S.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2004. V. 101. P. 16789.
4. *Wang W., Ji B., Zhang Y.* // J. Phys. Chem. A 2009. V. 113. P. 8132.
5. *Murray J.S., Lane P., Politzer P.* // Int. J. Quantum Chem. 2007. V. 107. P. 2286.
6. *Murray J.S., Lane P., Politzer P.* // J. Mol. Model. 2009. V. 15. P. 723.
7. *Murray J.S., Lane P., Clark T. et al.* // Ibid. 2012. V. 18. P. 541.
8. *Wheeler S.E., Houk K.N.* // J. Chem. Theory Comput. 2009. V. 5. P. 2301.
9. *Riley K.E., Hobza P.* // J. Chem. Theory Comput. 2008. V. 4. P. 232.
10. *Riley K.E., Murray J.S., Politzer P. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2009. V. 5. P. 155.
11. *Riley K.E., Hobza P.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 17742.
12. *Deepa P., Pandiyan B.V., Kolandaivel P., Hobza P.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 2038.
13. *Rosokha S.V., Stern C.L., Ritzert J.T.* // Chem. – Eur. J. 2013. V. 19. P. 8774.
14. *Rosokha S.V., Vinakos M.K.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 1809.
15. *Wolters L.P., Bickelhaupt F.M.* // Chemistry Open 2012. V. 1. P. 96.
16. *Zhang X.Y., Zeng Y.L., Li X.Y. et al.* // Struct. Chem. 2011. V. 22. P. 567.
17. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
18. *Quiñonero D., Estarellas C., Frontera A., Deyà P.M.* // Chem. Phys. Lett. 2011. V. 508. P. 144.
19. *Moller C., Plesset M.S.* // Phys. Rev. 1934. V. 46. P. 618.
20. *Kendall R.A., Dunning T.H. Jr., Harrison R.J.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 6796.
21. *Boys S.F., Bernardi F.* // Mol. Phys. 1970. V. 19. P. 553.
22. *Reed A.E., Weinhold F., Curtiss L.A., Pochatko D.J.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 5687.
23. *Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F.* // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 899.
24. *Ditchfield R.* // Mol. Phys. 1974, V. 27. P. 789.
25. *Wolinski K., Hilton J.F., Pulay P.* // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 8251.
26. *Lu T., Chen F.* // J. Comp. Chem. 2012. V. 33. P. 580.
27. *Bader R.F.W.* // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 893.
28. *Bader R.F.W.* Atoms in molecules, a quantum theory. Oxford: Clarendon Press. 1993.
29. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
30. *Gordon M.S., Schmidt M.W.* // Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years. Eds. C.E. Dykstra, G. Frenking, K.S. Kim, G.E. Scuseria . Asterdam: Elsevier, 2005. 1167 p.
31. *Nepal B., Scheiner S.* // Chemical Physics 2015. V. 456. P. 34.
32. *Mó O., Yánez M., Elguero J.* // J. Mol. Struct. (Theochem) 1994. V. 314. P. 73.
33. *Espinosa E., Molins E., Lecomte C.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. P. 170.
34. *Popelier P.L.A.* // J. Phys. Chem. A 1998. V. 102. P. 1873.
35. *Cremer D., Kraka E.* // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1984. V. 23. P. 627.
36. *Isaev A.N.* // Comput. Theoret. Chem. 2017. V. 1117. P. 141.
37. *Isaev A.N.* // Chem. Phys. Lett. 2021. V. 763. 138195.
38. *Morokuma K., Kitaura K.* Molecular Interactions. York: WileyNew, 1980. P. 21.
39. *Steiner T.* // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2002. V. 41. P. 48.