

УДК 539.19

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ: ОЛИГОМЕРЫ ФТОРИДА ВОДОРОДА

Т. В. Богдан, А. А. Грановский, А. В. Немухин

(кафедра физической химии)

Проанализировано строение олигомеров фторида водорода $(\text{HF})_n$, структурные параметры которых получены на основании квантово-химических расчетов. Сопоставлены свойства циклических и разветвленных конфигураций.

Изучение строения и динамики молекулярных кластеров с водородными связями относится к важнейшим проблемам теоретической химии, поскольку межмолекулярные взаимодействия в подобных системах определяют свойства реальных веществ. В настоящей работе мы рассматриваем строение молекулярных кластеров $(\text{HF})_n$ ($n = 4-6$), структурные параметры которых были найдены как стационарные точки на многомерных поверхностях потенциальной энергии (ППЭ).

Методика расчета равновесных геометрических параметров кластеров $(\text{HF})_n$ детально описана в работе [1]. На первом этапе просматривались обширные участки конфигурационного пространства с использованием потенциальных поверхностей, рассчитываемых в приближении двухатомных фрагментов в молекулах, и методом Монте Карло находились координаты стационарных точек, отвечающих глобальным и локальным минимумам [2]. На втором этапе проводилось уточнение найденных параметров в окрестностях стационарных точек неэмпирическими методами квантовой химии, а именно в рамках теории возмущений Меллера–Плессе 2-го порядка (МП2) с базисами 6-311+G**. При этих расчетах использовали программу PC GAMESS [3], представляющую собой специализированную, ориентированную на архитектуру Intel версию пакета GAMESS(US) [4]. Рассчитанные таким образом конфигурации основных циклических изомеров кластеров хорошо согласуются с результатами экспериментальных исследований [5].

В данной работе основное внимание уделено анализу систем водородных связей в геометрических конфигурациях, отвечающих глобальным и локальным минимумам ППЭ кластеров $(\text{HF})_n$ ($n = 4-6$), особенно эффектам кооперативности. Ранее изучали в основном водные системы (см., например, [6]), но также частично рассматривали и олигомеры фторида водорода [7].

В данной работе для анализа электронной структуры мы привлекаем метод натуральных связевых орбиталей [8, 9]. С помощью этой техники делокализованные многоэлектронные волновые функции преобразуются в натуральные орбитали, которые описывают электронную структуру молекулярной системы в терминах локализованных связывающих и несвязывающих орбиталей, а также орбиталей неподеленных электронных пар. Кроме того, метод позволяет рассчитывать такие величины, как натуральные заряды на атомах и энергии (ΔE), характеризующие перенос заряда с неподеленной пары атома-акцептора протона на антисвязывающую свободную орби-

таль донорной молекулы при образовании водородной связи [8, 9]. В известном смысле величина ΔE характеризует прочность межмолекулярного связывания.

Для обозначения структур мы использовали номенклатуру, предложенную в работе [10], именно $n_k ma$ или $n_k md$. Здесь n обозначает число молекул HF в кластере, k – число молекул в циклическом фрагменте, к которому присоединяется m молекул, действующих как донор (d) или акцептор (a) протона (индекс m опускается в случае $m = 1$). Группа молекул, лежащая вне плоскости циклического фрагмента, представлена в виде надстрочного индекса m . При наличии в кластере двух циклических фрагментов (т.е. если фрагмент m в свою очередь имеет циклическое строение) используется запись $m-k$. Глобальные минимумы на ППЭ для олигомеров $(\text{HF})_n$ с числом мономерных молекул $3 \leq n \leq 6$ отвечают циклическим конфигурациям. Среди множества изомеров, соответствующих локальным минимумам на ППЭ, мы рассматривали только те структуры, энергия которых не превышает более чем на 10 ккал/моль энергию основного изомера. На рис. 1, 2 показаны структуры, анализируемые в данной работе.

Перейдем к анализу результатов квантово-химических расчетов равновесных геометрических конфигураций и электронных структур, обращая основное внимание на характеристики водородных связей (ВС).

Основные циклические изомеры

$n = 4$. Структуру кластера (4) можно представить в виде искаженного прямоугольника с атомами F в вершинах, диагонали которого составляют 3,59 и 3,31 Å. Интересно отметить, что характеристики одной из четырех ВС в этой структуре отличаются от остальных, что, в частности, приводит к нарушению идеальной для этой структуры симметрии C_{4h} . Несмотря на неполное совпадение геометрических параметров ВС все мономерные единицы в кластере характеризуются близкими зарядами на атомах

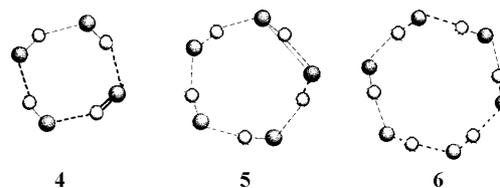


Рис. 1. Циклические структуры (4), (5), (6), отвечающие основным изомерам $(\text{HF})_n$

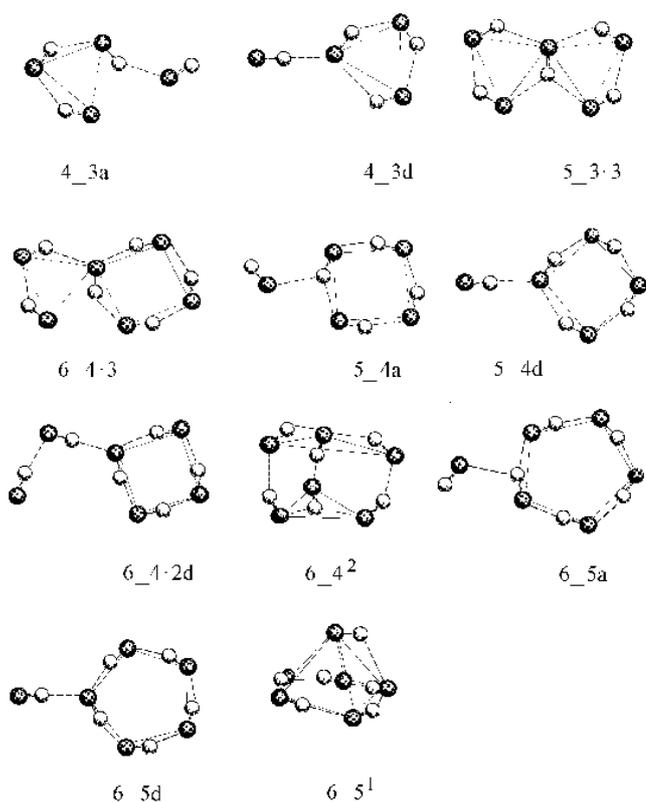


Рис. 2. Нециклические изомеры

(+0,624 и $-0,624$ ед. на атомах Н и F соответственно), а также одинаковыми величинами энергии ΔE переноса заряда при образовании ВС с неподеленной пары атома акцептора на антисвязывающую свободную орбиталь донорной молекулы (28,1 ккал/моль).

$n = 5$. Структуру кластера (5) можно представить в виде плоского пятичленника с атомами F на вершинах, обладающего симметрией C_{5h} . Геометрические и энергетические параметры всех пяти ВС в кластере совпадают. Заряды на атомах Н и F составляют +0,628 и $-0,628$ ед. соответственно, энергия переноса заряда ΔE составляет 33,4 ккал/моль.

$n=6$. Структуре (6) отвечает правильный шестиугольник с атомами F на вершинах. Геометрические и энергетические характеристики ВС близки к параметрам циклической структуры $(HF)_5$. Заряды на атомах Н и F составляют +0,630 и $-0,630$ ед. соответственно, энергия переноса заряда ΔE при образовании ВС составляют 33,8 ккал/моль.

Сравнение характеристик отдельной молекулы HF и молекулы HF в составе циклических кластеров $(HF)_n$, $n=4-6$ указывает на проявление эффектов кооперативности ВС. Об этом свидетельствует усиление полярности связи Н-F, происходящее вследствие того, что каждая молекула действует как донор и как акцептор протона. В изолированной молекуле HF заряды на атомах Н и F составляют по абсолютной величине 0,576 ед. соответственно, тогда как в кластерах по мере увеличения размера они меняются от 0,624 ед. для $n = 4$ до 0,630 ед. для $n = 6$. Сопоставление тенденций изменения геометрических параметров с

энергией переносимого заряда при образовании ВС позволяет предположить, что проявлению кооперативности более способствует образование линейных ВС. В частности, значения энергии переноса заряда для структур с $n = 5$ и 6, где ВС близки к линейным, практически одинаковы и больше по величине, чем для тетрамера.

Разветвленные структуры

Структуры с трехчленными циклами

(4_3a). В отличие от структуры (4) в данной конфигурации (4_3a) только две молекулы HF выступают в роли донора и акцептора протона (одна – только в роли донора и одна – только в роли акцептора). Это приводит к ослаблению кооперативности ВС по сравнению со структурой (4). В частности, только у одной молекулы в кластере распределение заряда близко к распределению в структуре (4), в акцепторной молекуле оно близко к параметрам для изолированной молекулы, у двух молекул заряды имеют промежуточные значения. На ослабление кооперативного эффекта указывает и значение энергии переноса заряда при образовании ВС (13,4, 19,3 и 13,5 ккал/моль), что меньше по величине, чем для (4).

(4_3d). В структуре (4_3d) по сравнению с (4) наблюдается ослабление кооперативности ВС. Наибольшая величина переноса заряда при образовании ВС составляет 20,9 ккал/моль. Наибольшая полярность связи наблюдается у молекулы HF, образующей максимальное число ВС (заряды на атомах Н и F составляют +0,625 и $-0,636$ ед. соответственно), у остальных молекул заряды на атомах имеют промежуточное значение между значениями для изолированной молекулы и структуры (4).

(5_3-3). Структура (5_3-3) является плоской, обладает симметрией C_{2v} . Наиболее полярна связь Н-F в общей для двух трехчленных циклов молекуле, которая образует 4 ВС, в двух из которых является донором протона, а в двух – акцептором (заряд на атоме Н составляет +0,646 ед., на F $-0,643$ ед.).

(6_4-3). В данной конфигурации наблюдается сильная поляризация молекулы Н-F, образующей многоцентровые ВС, в одной из которых она выступает донором, а в двух – акцептором протона (заряды на атомах Н и F составляют +0,645 и $-0,653$ ед. соответственно). По-видимому, именно обилие межмолекулярных контактов приводит к раскрытию трехчленного цикла и превращению его в цепочечную структуру.

Суммируя информацию о структурах, содержащих трехчленные циклы, можно заключить, что в целом кооперативность ВС в них выражена слабо, перенос заряда при образовании ВС обычно незначителен. Присоединение акцепторной молекулы или увеличение количества ВС на одну молекулу в цикле приводит к раскрытию цикла.

Структуры с четырехчленными циклами

(5_4a). Добавление акцепторной молекулы HF к четырехчленному циклу приводит к усилению поляризации молекулы, образующей многоцентровые ВС (заряды на атомах Н и F составляют +0,634 и $-0,632$ ед. соответственно). Распределение заряда на акцепторной молекуле близко к данным для изолированной молекулы, а у остальных молекул цикла – к данным для структуры (4). Не наблю-

дается заметного переноса заряда от неподеленной электронной пары атома F акцепторной молекулы на свободную орбиталь донорной молекулы.

(5_4d). Присоединение донорной молекулы HF к четырехчленному циклу приводит к усилению поляризации молекул в цикле и поляризации донорной молекулы. В молекуле HF, образующей многоцентровые ВС, заряды на атомах H и F составляют +0,633 и -0,646 ед. соответственно. Суммарная энергия переноса заряда при образовании ВС в цикле близка к данным для структуры (4) (~111 ккал/моль). Наибольшая энергия (ΔE) переноса заряда при образовании ВС внутри цикла составляет 36,5 ккал/моль.

(6_42d) и (6_4-3). Присоединение цепочки из двух молекул приводит к большей поляризации присоединенных молекул в структуре (6_42d) по сравнению с донорной молекулой в (5_4d) и усилению кооперативного эффекта в «цепочке» ($\Delta E = 12,6$ ккал/моль). Структура четырехчленного цикла кластера (6_4-3) по геометрии и энергетике близка к данным для кластера (6_42d).

(6_4²). Структура имеет конформацию «книжки». Наблюдается сильная поляризация молекул, образующих многоцентровые ВС.

В молекуле, образующей 2 донорные и 1 акцепторную связь, заряды на атомах H и F составляют +0,642 и -0,605 ед. соответственно, а в молекуле, образующей 1 донорную и 2 акцепторные связи они составляют +0,632 и -0,650 ед. Естественно, что наибольшая энергия переноса заряда относится к образованию ВС именно между этими молекулами ($\Delta E = 43,5$ ккал/моль). Однако в целом для этой структуры характерна перегруженность межмолекулярными контактами, что приводит к нарушению кооперативности ВС по сравнению с другими четырехчленными циклами: в частности, энергия переноса заряда в цикле составляет 77 ккал/моль, тогда как сумма ΔE для всех ВС гексамера ~107 ккал/моль.

Структуры с пятичленными циклами

(6_5a). Присоединение акцепторной молекулы к пятичленному циклу слегка нарушает выравненность ВС в нем и приводит к снижению величины энергии общего переноса заряда в цикле по сравнению со структурой (5): 118 ккал/моль против 167 ккал/моль. Распределение зарядов на атомах в цикле и величина энергии переноса заряда при образовании ВС близки к значениям, полученным для структуры (4). Величина переноса заряда от неподе-

ленной пары акцепторной молекулы на свободную орбиталь донорной близка к 1 ккал/моль.

(6_5d). Геометрические параметры ВС в цикле и поляризация молекул в структуре (6_5d) практически совпадают с данными для структуры (5). Исключение составляет большая поляризация молекулы, образующей ВС с донорной молекулой вне цикла. Величины энергии переноса заряда в цикле в структурах (6_5d) и (5) практически совпадают (~168 и 167 ккал/моль соответственно).

(6_5¹). Пятичленный цикл в структуре (6_5¹) имеет конформацию «конверт». Молекула HF, находящаяся вне цикла и несущая отрицательный заряд -0,004 ед., образует ВС в качестве донора протона с одной из молекул и находится на расстоянии ~3,3(1) Å от остальных молекул цикла, заряженных положительно, что способствует поляризации молекул в цикле и проявлению кооперативного эффекта. Общая энергия переноса заряда при образовании ВС в цикле близка к данным для структуры (5) и составляет ~163 ккал/моль.

Результаты расчетов и анализа характеристик водородных связей в молекулярных кластерах $(HF)_n$ ($n = 4-6$) циклического и нециклического строения позволяют заключить следующее:

1) Кооперативность ВС в циклических кластерах $(HF)_n$ начинает проявляться при $n \geq 4$, что подтверждается стабильностью n -членных циклов в структурах $(HF)_n$, HF, $(HF)_n(HF)_2$ и т. д. Несмотря на то что мы не исследовали структуры $(HF)_6$, HF, $(HF)_6(HF)_2$ и т. д., близость геометрических и энергетических характеристик структур (5) и (6) позволяет обобщить данные, полученные для 5-членных циклов, на 6-членные. При этом наиболее устойчивыми циклами являются 5- и 6-членные.

2) Присоединение донорных молекул HF к циклам $(HF)_n$, как правило, не нарушает стабильности циклов, тогда как присоединение акцепторных молекул снижает кооперативность ВС и дестабилизирует малые циклы ($n = 3, 4$).

3) Появление многоцентровых ВС (имеется в виду число молекул, участвующих в образовании водородных связей при $n \geq 4$) усиливает поляризацию отдельных молекул, но в целом не приводит к увеличению кооперативности ВС в циклических кластерах.

При написании данной статьи использованы работы, поддержанные Российским фондом фундаментальных исследований (проект 99-03-33178).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grigorenko B.L., Moskovsky A.A., Nemukhin A.V. // J. Chem. Phys. 1999. **111**. P. 4442.
2. Moskovsky A.A., Nemukhin A.V. // J. Chem. Inf. Comp. Sci. 1999. **39**. P. 370.
3. Granovsky A.A. URL <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
4. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. **14**. P. 1347.
5. Quack M., Suhm M.A. / Conceptual Perspectives in Quantum Chemistry. V. III. Dordrecht, 1997. P. 417.
6. Masella M. // C. R. Acad. Sci. Paris, 1998. T.1, serie II с. P. 441.
7. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г., Немухин А.В. // Изв. РАН. Сер. Химия. 1997. № 3. С. 435.
8. Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F. // Chem. Rev. 1988. **88**. P. 899.
9. Немухин А.В., Вейнхольд Ф. // Рос. хим. ж. 1994. **38**. С. 5.
10. Hodges M.P., Stone A.J., Cabaleiro Lago E. // J. Phys. Chem.A. 1998. **102**. P. 2455.