

УДК 539.192

ОЦЕНКА S-ХАРАКТЕРА ГАЛОГЕНОВ В ОСНОВНОЙ ВАЛЕНТНОСТИ ИЗ АНАЛИЗА ГЕОМЕТРИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР ВАЛЕНТНОЙ ОБОЛОЧКИ

А. А. Олиференко, С. А. Писарев, В. А. Палюлин, Н. С. Зефирова

(кафедра органической химии)

Предложен новый метод оценки s-характера галогенов, основанный на анализе взаимного расположения электронных пар валентной оболочки. Локализация электронных пар определялась из анализа топологии скалярного поля лапласиана электронной плотности $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r}) - C^2r(\mathbf{r})$, полученного из неэмпирических квантовохимических расчетов. Гибридизационные характеристики галогенов, полученные таким образом, могут быть применены для построения параметрических расчетных схем молекулярного моделирования.

Среди параметрических методов молекулярного моделирования важное место занимают методы расчета частичных атомных зарядов, основанные на классических моделях. Пригодность этих методов для быстрой оценки зарядового распределения в больших биомолекулах обусловила их включение в инструментарий химических и биологических дисциплин, ориентированных на поиск веществ с заданными свойствами. Многие из таких методов (см. обзор [1]), включая недавно разработанный нами метод [2], в качестве основного параметра используют атомные электроотрицательности (ЭО). Согласно современным взглядам, ЭО атома в молекуле зависит от вклада s-состояния в гибридизацию связывающих орбиталей - с увеличением их s-характера ЭО увеличивается [3]. В этой связи корректная оценка s-характера различных валентных состояний атомов оказывается необходимым этапом параметризации упомянутых выше расчетных методов. Особенно сложным случаем являются одновалентные атомы галогенов, т. к. формальные геометрические соображения, основывающиеся на теории гибридизации [4], не позволяют вывести их s-характер. В ряде работ [5, 6] эта сложность вынуждала авторов произвольно оценивать s-характер галогенов. Попытка выбрать эти величины из некоторых ранних результатов интерпретации ЯКР-спектров [7], предпринятая авторами метода частичного уравнивания орбитальных ЭО [1], также не представляется вполне успешной. Явно завышенными (25, 25 и 34 % для Cl, Br и I соответственно) и в определенной степени неоднозначными признавал данные своих расчетов автор работы [7]. Наиболее современные данные [8] предлагают следующие значения s-характера связывающих орбиталей галогенов: 5, 13, 13 и 10 % для F, Cl, Br и I соответственно.

Таким образом, противоречивость литературных данных и необходимость корректной параметризации расчетных схем побудили нас рассмотреть альтернативную возможность вывода гибридизационных характеристик галогенов в основной валентности. Для достижения этой цели было решено обобщить формализм гибридизации на слу-

чай орбиталей неподеленных электронных пар. Возможность рассматривать в рамках единого подхода ковалентные связи и неподеленные электронные пары обоснована уже в рамках модели отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО) [9]. В свою очередь, квантовая теория «атомов в молекуле» [10], разработанная Бейдером и сотр., физически обосновала модель ОЭПВО и предложила количественную геометрическую теорию валентных электронных пар в молекуле, продемонстрировав высокую степень их пространственной локализации [10, 11]. Эта теория связывает пространственное расположение электронных пар валентной оболочки с критическими точками скалярного поля лапласиана электронной плотности $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, где ∇^2 - оператор Лапласа. Анализ структуры скалярного поля $L(\mathbf{r})$ проводится путем деления системы его критических точек, в которых градиент поля равен нулю или не существует. Каждая критическая точка характеризуется рангом r (число неотрицательных собственных значений матрицы вторых производных) и сигнатурой s (алгебраическая сумма знаков собственных значений), которые записываются в виде (r, s) . Такой анализ позволяет определить точные положения критических точек типа $(3, -3)$, представляющих электронные пары валентной оболочки атома. Совокупность геометрической позиции ядра и позиций всех критических точек типа $(3, -3)$, согласно [10], называется атомным графом. Геометрия последнего представляет собой координатный многогранник и может быть проанализирована с помощью аппарата теории гибридизации [4].

Ввиду того, что пространственная локализация электронов - явление динамическое, в рассматриваемом случае не представляется возможным определить координаты всех трех неподеленных пар по отдельности. В теории Бейдера [10] несвязывающая электронная плотность в линейных молекулах типа H-NaI или NaI-NaI представляется кольцевым аттрактором, который описывается связанным множеством критических точек типа $(2, -2)$. Однако, если молекула имеет ось симметрии конечного порядка, то

Т а б л и ц а 1

**Результаты расчетов геометрии атомных графов галогенов различными
квантовохимическими методами**

Метод	Межорбитальный угол, град							
	MP2/ 6-311++G(2d,2p)		HF/ 6-31++G(d, p)		HF/3-21G		HW	
	∠ХАЕ	∠ЕАЕ	∠ХАЕ	∠ЕАЕ	∠ХАЕ	∠ЕАЕ	∠ХАЕ	∠ЕАЕ
Атомный граф								
F	101,21	116,32	99,63	117,27	102,22	115,65	99,73	117,20
Cl	103,23	114,92	103,58	114,67	103,42	114,79	99,28	117,45
Br	–	–	100,94	116,48	98,08	118,06	100,84	116,55
I	–	–	–	–	97,39	118,38	101,51	116,12

кольцевой аттрактор распадается на отдельные локальные максимумы. Причиной этого можно считать влияние «через пространство» удаленных атомов. Чтобы продемонстрировать это влияние мы провели *ab initio* расчеты для молекул BH_2F , CH_3F , SF_6 , IF_7 и построили $L(\mathbf{r})$ для одного из атомов фтора каждой молекулы (в случае IF_7 выбирался один из аксиальных атомов), так что оставшийся молекулярный фрагмент имел ось симметрии, соответственно, 2-го, 3-го, 4-го и 5-го порядка. В результате проведенных расчетов в несвязывающей области атома фтора было зафиксировано в точности 2, 3, 4 и 5 локальных максимумов.

В качестве модельных одновалентных соединений галогенов использовали соответствующие метилгалогениды. В этих молекулах в валентной оболочке атома галогена обнаруживается три несвязывающих максимума электронной плотности и один связывающий, что хорошо увязывается с представлениями теории ОЭПВО и дает возможность использовать орбитали тетраэдрического типа. По результатам расчетов гибридные параметры галогенов, вычисленные для этих молекул, оказались переносимыми на другие галогенсодержащие молекулы, например, такие как дигалогены, интергалогены, галогенводороды, *трет*-бутил-, фенил-галогениды и ряд других. Такая переносимость является неперемным условием исполь-

зования полученных величин для корректной параметризации расчетных схем.

Расчет геометрии атомных графов галогенов проводился при помощи программы BUBBLE из пакета программ AIMPAC [10]. Волновые функции для этой цели были получены путем расчета по методу самосогласованного поля. Ввиду того, что для тяжелых элементов, таких как йод, расширенные наборы базисных функций для все-электронного расчета недоступны [12], нами была реализована четырехступенчатая схема расчетов. Все четыре модельные структуры (CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br и CH_3I) были рассчитаны в ограниченном приближении Хартри–Фока (ОХФ) в базисе 3-21G, а также псевдопотенциальным методом Хэя–Уода (HW) [13]. Приближение ОХФ в базисе 6-31++G(d, p) использовалось для расчета фтор-, хлор- и бромметана. Кроме того, фтор- и хлорметан были рассчитаны в базисе 6-311++G(2d, 2p) [12] с учетом электронной корреляции по методу теории возмущений Меллера–Плессета 2-го порядка (MP2). Все неэмпирические квантовохимические расчеты включали полную оптимизацию геометрии и были выполнены при помощи программы PC GAMESS [14]. Результаты расчетов всеми методами приведены в табл. 1. Буквами А, Х и Е обозначены, соответственно, центральный атом, связывающая электронная пара и неподеленная пара.

При рассмотрении результатов расчета в малом базисе стоит отметить исключительно малые величины угла ХАЕ между связывающей и неподеленной парами у атомов брома и йода, приводящие к очень низкому s-характеру связывающих орбиталей, ниже чем у атома фтора, что противоречит имеющимся литературным данным [7, 8]. Это, очевидно, связано с тем, что на электронное распределение в тяжелых элементах значительно влияют эффекты электронной корреляции и релятивистские эффекты [12], которые ограниченный метод Хартри–Фока учесть не в состоянии. Более достоверные результаты можно получить, если использовать метод псевдопотенциала [13], когда расчету в самосогласованном поле подвергаются только валентные электроны, а электроны остова берутся

Т а б л и ц а 2

**Рассчитанные гибридные орбитали галогенов
и их s-характер**

Атомный граф	F	Cl	Br	I
∠ХАЕ, град	99,63	103,58	100,84	101,51
sp-Гибрид	$sp^{16,44}$	$sp^{7,58}$	$sp^{12,65}$	$sp^{11,05}$
s-Характер, %	5,7	11,7	7,33	8,3
∠ЕАЕ, град	117,27	114,67	116,55	116,12
sp-Гибрид	$sp^{2,18}$	$sp^{2,40}$	$sp^{2,24}$	$sp^{2,27}$
s-Характер, %	31,4	29,4	30,9	30,5

как некий эффективный потенциал, учитывающий и электронную корреляцию, и релятивистские эффекты. Расчеты псевдопотенциальным методом NW показали более реалистичные величины межорбитальных углов и s-характера тяжелых галогенов. В качестве базового для расчета геометрии атомных графов был выбран метод HF/6-31++G(d, p), так как именно этот метод оказался применимым к большинству галогенов (F, Cl, Br), а результаты расчетов лишь незначительно отличаются от полученных методом MP2 для F и Cl и методом NW для Br. Для иода были выбраны результаты, полученные методом NW. Окончательно выбранные геометрии атомных графов галогенов, а также соответствующие sp-гибриды и их s-характер сведены в табл. 2. Как следует из этих данных, s-характер связывающей орбитали галогенов в метилгалогенидах увеличивается при движении вниз по группе от 5,7 % у фтора до 8,3 % у

иода. Для хлора наши расчеты дают довольно высокое значение (11,7 %), выбивающееся из общей последовательности, но именно такой аномально высокий s-характер для хлора был предсказан в работе [8], в которой эта величина выводилась из энергетических характеристик молекул дигалогенов.

Таким образом, реализованный нами подход к оценке гибридизационных характеристик галогенов представляется в достаточной степени универсальным и может использоваться для оценки аналогичных величин (s-характера, степени гибридизации) других атомов с неподеленными электронными парами. Полученные количественные результаты могут быть рекомендованы для параметризации различных методов молекулярного моделирования, основанных на классическом приближении, в частности для методов расчета частичных атомных зарядов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ
(проект 98-03-32955a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mortier W. J., Van Genechten K., Gasteiger J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1985. **107**. P. 829.
2. *Олиференко А. А., Паюлин В. А., Зефиоров Н. С.* // ДАН. 1999. **368**. С. 63.
3. *Хьюи Дж.* Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М., 1987. (*Huheey J. E.* Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity. N.Y., 1983)
4. *Коулсон, Ч.* Валентность. М., 1965. (*Coulson C.* Valence. Oxford, 1961.)
5. *Hinze J., Whitehead M. A., Jaffe H. H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1963. **85**. P. 148.
6. *Mullay J. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1986. **108**. P. 1770.
7. *Wilmschurst, J. K.* // J. Chem. Phys. 1959. **30**. P. 561.
8. *Szentpaly L. V.* // J. Phys. Chem. A. 1998. **102**. P. 10912.
9. *Гиллеспи Р., Харгиттау И.* Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М., 1992. (*Gillespie R., Hargittai I.* The VSEPR Model of Molecular Geometry. Boston, 1991.)
10. *Bader R., Johnson S., Tang T.H., Popelier P.* // J. Phys. Chem. A. 1996. **100**. P. 15398.
11. *Fradera X., Austen M., Bader R.* // J. Phys. Chem. A. 1999. **103**. P. 304.
12. *Hehre W. J., Radom L., Schleyer v. R., P., Pople, J. A.* Ab initio Molecular Orbital Theory. Wiley, N. Y., 1986.
13. *Hay P. J., Wadt W. R.* J. Chem. Phys. 1985. **82**. P. 270.
14. a) *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., et al.* J. Comput. Chem. 1993. **14**. P. 1347.
b) *Granovsky A. A.* <http://www.classic.chem.msu.su/gran/gamess/>

Поступила в редакцию 25.01.00