

УДК: 544.18

ПРИРОДА ЛИТИЕВОЙ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСАХ $\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiHal}$ (Hal = F, Cl, Br) ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

© 2024 г. А. Н. Исаев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Россия

e-mail: isaevaln@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 13.06.2023 г.

После доработки 29.10.2023 г.

Принята к публикации 01.11.2023 г.

С использованием квантово-химического метода MP2/aug-cc-pVTZ выполнен сравнительный анализ свойств комплексов с литиевой и водородной связью, образованных молекулой аммиака с галогенидами лития (LiHal, А-комплексы) и галогеноводородами (HHal, Б-комплексы). Согласно данным NBO-анализа, энергия $E(2)$ межорбитального взаимодействия мономеров растет при переходе к более “тяжелому” и менее электроотрицательному галогену с увеличением вклада p -орбитали в гибридную орбиталь атома лития в А-комплексах и гибридную орбиталь атома галогена в Б-комплексах. Расчетная величина $E(2)$ коррелирует с удлинением ковалентных связей Li–Hal и H–Hal при комплексообразовании. Анализ топологии электронной плотности предсказывает заметно более высокие значения электронной плотности и плотности потенциальной энергии в критической точке межмолекулярного контакта в Б-комплексах по сравнению с А-комплексами, а также большее взаимопроникновение атомов, образующих межмолекулярный контакт. Более высокая термодинамическая стабильность комплексов с литиевой связью может определяться большим значением положительного электростатического потенциала на атоме лития в молекулах галогенидов лития и меньшей энергией обменного отталкивания мономеров, образующих А-комплекс.

Ключевые слова: нековалентные взаимодействия, электростатический потенциал, литиевая и водородная связь, энергия поляризации, MP2/aug-cc-pVTZ-расчеты

DOI: 10.31857/S0044453724070116, EDN: PUYVRG

В последние десятилетия интенсивные исследования природы межмолекулярных взаимодействий позволили выделить несколько типов нековалентного связывания молекул. К настоящему времени помимо водородной связи [1] введены понятия диводородной связи [2,3], галогенной связи [4–6], халькогенной [7,8] и пниктогенной [9–11] связывания, а также тетрельной связи [12,13]. Исследования нековалентных взаимодействий с участием элементов основных групп периодической таблицы должны привести к созданию единой их классификации. Как отмечают авторы недавно опубликованной статьи [14], в которой обсуждается эта проблема, построение единой теории межмолекулярных взаимодействий заметно расширит представления химиков о химическом связывании.

В связи с этим очень важным является исследование литиевой связи $\text{Y}\dots\text{Li-X}$ [15], которая к настоящему времени остается наименее изученной. Литиевая (Li-) связь может играть важную роль в образовании интермедиатов и переходных состояний при проведении реакций металорганического

синтеза. Поэтому ее изучение актуально как для теоретической, так и для экспериментальной химии. Хотя первые работы по литиевой связи относятся к 80-м годам прошлого века [16–18], вопрос о природе Li-связи все еще недостаточно изучен [19]. В частности, остается дискуссионным вопрос о том, можно ли Li-связь классифицировать как один из вариантов σ -дырочной связи, представления о которой появились при теоретическом исследовании нековалентных взаимодействий с участием атомов элементов IV–VII групп [20–22].

В литературе σ -дырка (σ -hole) [20] была определена как область пониженной электронной плотности, которая появляется в результате ее оттока на продолжении ковалентной σ -связи при образовании связи атомом IV–VII группы с более электроотрицательным атомом. С областью пониженной электронной плотности связан положительный электростатический потенциал (ESP). Взаимодействие положительного ESP-потенциала электронодефицитной σ -дырочной области с донором неподеленной пары приводит к электростатической стабилизации молекулярного комплекса.

Как было показано в теоретических исследованиях прошлых лет [17], энергия литиевой связи в нейтральных молекулярных комплексах заметно превышает энергию водородной ($\text{H}-$) связи и других известных к настоящему времени нековалентных σ -дырочных взаимодействий. Однако квантово-химические расчеты комплексов с литиевой связью в прошлом проводились в сравнительно малых базисах. Поскольку известно, что базисный набор может заметным образом влиять на расчетные характеристики комплекса, представляется важным исследование комплексов с литиевой связью, в частности геометрии и энергетики, с использованием современных квантово-химических методов. В настоящей работе квантово-химические расчеты проведены в расширенных базисных наборах Даннинга и Попла.

Известно, что σ -дырочное взаимодействие очень чувствительно к распределению электронной плотности в молекуле, выступающей в роли кислоты Льюиса. Очевидно, что проанализировать влияние дефицита электронной плотности на атоме Li, т.е. размера σ -дырки, на свойства комплексов с литиевой связью можно, варьируя электроотрицательность заместителя при атоме лития. Наиболее удобным для решения этого вопроса является использование в качестве кислоты Льюиса молекул галогенидов лития LiHal , что позволяет посмотреть, как свойства Li-связи меняются с изменением электроотрицательности галогена, ковалентно связанного с атомом Li.

В проведенном нами исследовании результаты квантово-химических расчетов молекулярных комплексов, образованных галогенидами лития с молекулой аммиака, сопоставлены с данными расчетов аналогичных комплексов с H -связью. В исследованиях нековалентных взаимодействий очень часто проводится подобный сравнительный анализ, поскольку водородная связь [23] является наиболее изученным межмолекулярным σ -дырочным взаимодействием. Еще в 1977 году было высказано предположение о существовании области положительного ESP-потенциала на атоме водорода и электростатической природе водородной связи [24]. Поэтому было интересно сравнить значения максимумов положительного ESP-потенциала на ван-дер-ваальсовой поверхности молекул LiHal и HHal (рис. 1).

На рис. 1 видно, что влияние атома галогена на величину ESP-потенциала в молекулах галогенидов лития и галогеноводородов различно. В молекулах HHal значение положительного потенциала на атоме водорода предсказуемо уменьшается с переходом с менее электроотрицательного галогена в ряду $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr}$. Для галогенидов лития мы наблюдаем обратную контринтуитивную тенденцию: положительный ESP-потенциал увеличивается в ряду $\text{LiF} < \text{LiH} < \text{LiCl} < \text{LiBr}$. Кроме того, величина ESP-потенциала на атоме Li в молекулах

LiHal в 3–4 раза больше величины ESP-потенциала на атоме H в молекулах HHal . Последнее согласуется с представлениями, что дефицит электронной плотности в области σ -дырки увеличивается при переходе от легкого к более тяжелому атому в группе периодической таблицы [25]. Более высокая поляризуемость и меньшая электроотрицательность атома лития по сравнению с водородом приводит к большим положительным значениям ESP.

В работах последних лет по изучению нековалентных взаимодействий показана заметная роль в межмолекулярном связывании орбитальных взаимодействия с переносом заряда [26,27] и дисперсионных взаимодействий [28,29]. Целью настоящей работы был анализ природы Li-связи в комплексах $\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiHal}$ на основе данных NBO-анализа, топологии электронной плотности и разложения энергии межмолекулярного взаимодействия на компоненты.

МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

По программе Gaussian 09 [30] методом MP2 [31] теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка проведены квантово-химические расчеты бинарных молекулярных комплексов, образованных молекулой аммиака с молекулами LiHal и HHal (Hal – атом галогена). Расчеты проведены в корреляционно-согласованном базисе Даннинга aug-cc-pVTZ, дополненном диффузными функциями [32], который в последние годы широко используется при исследовании нековалентных взаимодействий. Структуры, найденные в расчетах с полной оптимизацией геометрии, были проверены на отсутствие мнимых частот в матрице силовых констант. С целью проанализировать влияние типа базисных функций на расчетные характеристики молекулярных комплексов, расчеты геометрии и энергии связи комплексов были также выполнены с использованием расширенного базиса Попла 6–311++G(3df,3pd) [33].

Энергии связи в молекулярных комплексах были определены как разность между полной энергией комплекса и суммой полных энергий изолированных мономеров с учетом энергии нулевых колебаний. Для анализа орбиталей натуральных связей (NBO) [34,35] и химических сдвигов ЯМР по методу GIAO [36,37] использованы соответствующие процедуры программного пакета Gaussian 09. Построение молекулярных графов бинарных комплексов и карт электростатического потенциала молекул LiHal и HHal выполнено на основе данных квантово-химических расчетов с помощью программы Multiwfn [38]. Топология электронной плотности в комплексах исследована по теории Бейдера [39,40] с помощью метода AIM, включенного в Gaussian 09, и программы Multiwfn. Разложение энергии межмолекулярного взаимодействия мономеров, образующих комплексы с литиевой

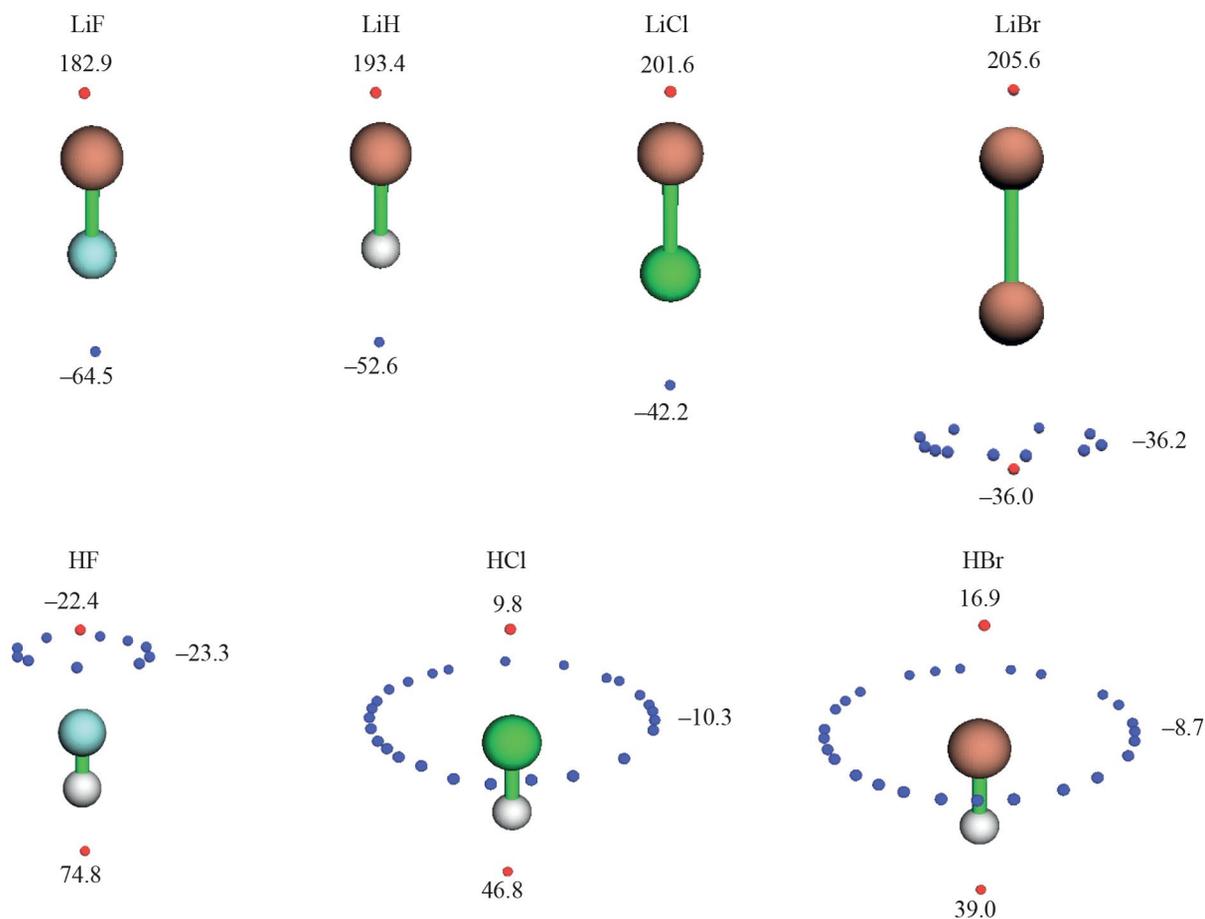


Рис. 1. Положение максимумов положительного электростатического потенциала ESP (красные сферы) на ван-дер-ваальсовой молекулярной поверхности (изолиния 0.001 а.е.). Числа показывают величину ESP в ккал/моль.

и водородной связью, на компоненты выполнено с использованием программного пакета GAMESS [41,42].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Геометрия и энергия связи. Расчетная геометрия бинарных комплексов $\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiHal}$ ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) с литиевой связью (А-комплексы) и комплексов $\text{H}_3\text{N}\dots\text{HHal}$ с водородной связью (Б-комплексы) показана на рис. 2, а также приведена в табл. 1. Комплексы обоих типов имеют симметрию C_{3v} ; в Б-комплексах валентный угол HNN немного больше, что говорит о более плоском зонтике молекулы аммиака. Из таблицы видно, что расчетные характеристики комплексов, найденные в базисах aug-сс-pVTZ и 6-311++G(3df,3pd), очень близки; при этом сравнение с результатами расчетов [16,17], проведенных ранее в базисе 6-31G(d, p), показывает, что расширение поповского базиса приводит к заметному уменьшению расчетной величины энергии связи.

Как показали проведенные расчеты, Li-связь в рассматриваемых комплексах является центросимметричной в отличие от H-связанных комплексов; при этом энергия литиевой связи более чем вдвое превосходит энергию водородной связи. Изменение энергии литиевой связи в комплексах $\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiHal}$ с варьированием заместителя-галогена в молекуле LiHal отражает тенденцию увеличения положительного ESP-потенциала на атоме Li с уменьшением электроотрицательности атома галогена. Наименьшую энергию Li-связи мы видим в комплексе $\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiF}$, а наибольшую – в комплексе $\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiBr}$, тогда как для H-связанных комплексов наблюдается обратное. Как показывает рис. 3, для комплексов обоих типов имеет место линейная корреляция энергии связи с величиной положительного ESP-потенциала на ван-дер-ваальсовой поверхности молекул LiHal и HHal. Интересно, что по данным расчетов энергии связи в комплексах $\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiF}$ и $\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiH}$ практически одинаковы.

Расчеты методом GIAO химических сдвигов ЯМР на атомах в А- и Б-комплексах предсказывают

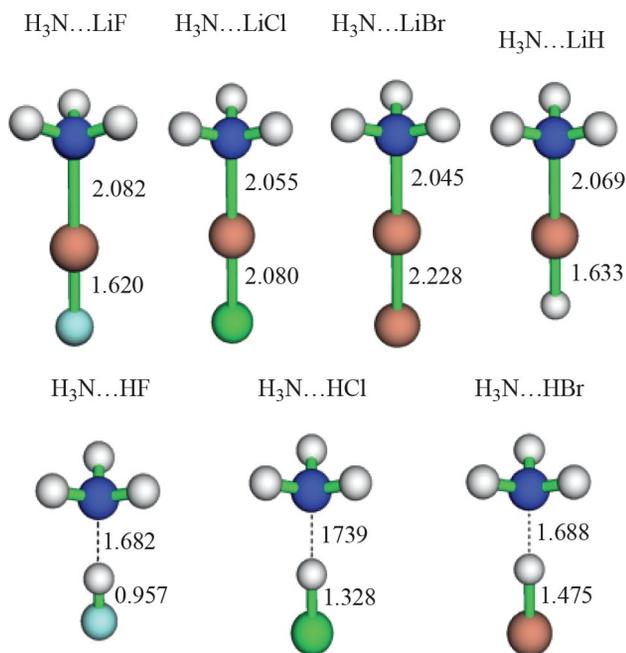


Рис. 2. Молекулярные бинарные комплексы с литиевой связью (А-комплексы) и водородной связью (Б-комплексы).

на порядок бóльшие значения δ_{H} по сравнению с δ_{Li} . Как видно из табл. 1, в которой представлены расчетные значения химических сдвигов в низкочастотную область, экранирование ядер атомов водорода и лития становится слабее с переходом к более тяжелому и менее электроотрицательному галогену.

При образовании А-комплексов с Li-связью наблюдается нетипичная картина удлинения ковалентной связи в молекуле галогенида лития, которое сопровождается сдвигом частоты ν_{LiHal} валентного колебания Li–Hal в коротковолновую область. Синий сдвиг ИК-полосы в комплексах с литиевой связью отмечался также ранее в экспериментальных и теоретических работах, например [18, 43, 44]. Следует сказать, что при образовании комплексов с Н-связью коротковолновое частотное смещение ИК-полосы NH отмечалось в литературе только при укорочении соответствующей ковалентной связи, тогда как при ее удлинении имеет место смещение полосы в длинноволновую область.

В литературе высказывались различные идеи для объяснения характера изменения длины ковалентной связи X–H, т.е. ее удлинения или укорочения, при комплексообразовании [45–48]. Согласно данным квантово-химического исследования [47], поведение ковалентной связи X–H в Н-связанных комплексах Y...H–X определяется соотношением вкладов свехсопряжения $n(\text{Y})$, $\sigma^*(\text{X–H})$ и регибридизации гетероатома X. При доминировании свехсопряжения происходит удлинение связи

X–H, а при значительном увеличении s-характера гибридной орбитали гетероатома X ковалентная связь может стать короче. Мы исследовали этот вопрос, выполнив анализ натуральных орбиталей (NBO) для А- и Б-комплексов, который представлен в следующем разделе.

Анализ натуральных орбиталей (NBO-анализ). Анализ NBO по данным MP2/aug-cc-pVTZ-расчетов А- и Б-комплексов показывает очевидные различия в межорбитальном взаимодействии мономеров при образовании литиевой и водородной связи (табл. 2). Образованию Н-связи отвечает взаимодействие n -орбитали неподеленной электронной пары атома азота с анти- σ -орбиталью ковалентной связи H–Hal, $n_{\text{N}} \rightarrow \sigma^*_{\text{H-Hal}}$, тогда как при образовании Li-связи основной вклад в энергию межорбитального взаимодействия вносит перекрывание n -орбитали азота и антиорбитали неподеленной пары атома лития, $n_{\text{N}} \rightarrow n^*_{\text{Li}}$. В случае литиевой связи взаимодействие $n_{\text{N}} \rightarrow \sigma^*_{\text{Li-Hal}}$, аналогичное взаимодействию $n_{\text{N}} \rightarrow \sigma^*_{\text{H-Hal}}$ мономеров в Б-комплексах, оказывается существенно меньшим. Так, из табл. 2 видно, что в комплексе $\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiCl}$ расчетная энергия $E(2)$ возмущения второго порядка для взаимодействия $n_{\text{N}} \rightarrow n^*_{\text{Li}}$ составляет 33.4 ккал/моль, а для взаимодействия $n_{\text{N}} \rightarrow \sigma^*_{\text{Li-Cl}}$ значение $E(2)$ равно 13.4 ккал/моль.

Из табл. 2 видно, что для А-комплексов выполняется правило Бента [49], согласно которому p -характер гибридной орбитали атома увеличивается с уменьшением электроотрицательности заместителя, ковалентно связанного с этим атомом. Мы видим наименьший вклад p -компоненты в гибридную орбиталь атома лития в молекуле LiF, а наибольший – в молекуле LiBr. В А-комплексах отмечается рост энергии $E(2)$ межорбитальных взаимодействий с увеличением вклада p -орбитали в гибридную орбиталь атома Li. В исследовании [19] комплексов с литиевой связью N...Li–C, образованных молекулой аммиака с литийзамещенными углеводородами, была найдена линейная зависимость энергии $E(2)$ межорбитального взаимодействия $n_{\text{N}} \rightarrow \sigma^*_{\text{Li-C}}$ и процентного вклада p -компоненты в гибридную орбиталь лития. Отметим, что для Б-комплексов в табл. 2 мы видим аналогичную тенденцию симбатного изменения величины $E(2)_{n_{\text{N}} \rightarrow \sigma^*_{\text{H-Hal}}}$ с изменением p -компоненты гибридной орбитали атома галогена, участвующей в образовании ковалентной связи H–Hal.

Домирующий тип межорбитального перекрывания определяет картину переноса заряда с молекулы аммиака. В комплексах с Li-связью электронный заряд в основном переносится на атом лития, что отмечалось также в теоретических работах [18, 50, 51], а в Н-связанных комплексах происходит перенос заряда на атом галогена. Расчетные величины изменения NPA-зарядов на атомах в А- и Б-комплексах даны в табл. 2, из которой видно,

Таблица 1. Межмолекулярное расстояние N...Li/N...H (R), длина ковалентной связи Li–Hal/H–Hal (r), удлинение ковалентной связи Li–Hal/H–Hal (Δr) при образовании комплекса, частотное смещение ($\Delta\nu$) полосы валентного колебания Li–Hal/H–Hal в ИК-спектре, химический сдвиг (δ) на атоме Li/H, валентный угол HNH (α) в молекуле аммиака, положительный электростатический потенциал (ESP) на атоме Li/H в молекуле Li–Hal/H–Hal и энергия связи (E_{bind}) в комплексах с литиевой и водородной связью

Молекулярный комплекс	$R, \text{ \AA}$	$r, \text{ \AA}$	$\Delta r, \text{ m\AA}$	$\Delta\nu_{\text{Li-Hal/H-Hal}}, \text{ cm}^{-1}$	$\delta_{\text{Li}}/\delta_{\text{H}}, \text{ ppm}$	$\alpha(\text{HNH}), \text{ град.}$	ESP, ккал/моль	$E_{\text{bind}}, \text{ ккал/моль}$	
								без учета ZPE	с учетом ZPE
А-комплекс литиевая связь									
H ₃ N...LiF	2.082 (2.084)	1.620 (1.618)	26.1 (26.5)	–1.3 (–1.1)	–0.35 (–0.16)	106.1 (106.5)	182.9 (183.3)	19.64 (19.85)	17.68 (17.83)
H ₃ N...LiCl	2.055 (2.058)	2.080 (2.073)	31.3 (31.3)	59.0 (54.4)	–0.92 (–0.53)	106.1 (106.5)	201.6 (202.1)	22.09 (22.33)	20.07 (20.36)
H ₃ N...LiBr	2.045 (2.052)	2.228 (2.234)	31.5 (33.8)	91.9 (82.1)	–0.90 (–0.47)	106.1 (106.6)	205.6 (204.9)	23.12 (22.82)	21.09 (20.85)
H ₃ N...LiH	2.069 (2.072)	1.633 (1.633)	27.7 (30.0)	–71.3 (–68.9)	–1.69 (–1.35)	106.2 (106.4)	193.4 (193.8)	19.89 (19.99)	17.67 (17.77)
Б-комплекс водородная связь									
H ₃ N...HF	1.682 (1.683)	0.957 (0.951)	34.9 (34.4)	–790.6 (–779.3)	–7.30 (–6.95)	107.3 (107.8)	74.8 (75.2)	12.93 (13.10)	9.90 (9.90)
H ₃ N...HCl	1.739 (1.740)	1.328 (1.324)	52.7 (51.9)	–742.9 (–735.6)	–10.27 (–9.74)	107.4 (107.9)	46.8 (46.1)	9.22 (9.08)	6.93 (6.80)
H ₃ N...HBr	1.688 (1.717)	1.475 (1.477)	68.7 (64.0)	–858.5 (–853.2)	–12.33 (–11.47)	107.7 (108.4)	39.0 (37.9)	9.01 (8.05)	6.85 (5.94)

Примечание. В скобках приведены данные расчетов комплексов методом MP2/6–311++G(3df,3pd).

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

Молекулярный комплекс	n_{N} -орбиталь		$n^*_{\text{Li}}/\sigma^*_{\text{H-Hal}}$		$\Delta q, \text{ me}$			$Q_{\text{tr}}, \text{ me}$	$E(2), \text{ ккал/моль}$
	$\% p$	η	$\% p$	η	Δq_{N}	$\Delta q_{\text{Li}}/\Delta q_{\text{H}}$	Δq_{Hal}		
А-комплекс литиевая связь									
H ₃ N...LiF	76.81 $sp^{3.31}$	1.9670	9.27 $sp^{0.10}$	0.0307	–49.5	–53.8	21.0	32.8	17.94 (4.44)
H ₃ N...LiCl	77.17 $sp^{3.38}$	1.9542	49.92 $sp^{1.00}$	0.0499	–42.7	–97.2	48.1	49.1	33.40 (13.40)
H ₃ N...LiBr	77.29 $sp^{3.41}$	1.9522	53.24 $sp^{1.14}$	0.0539	–42.0	–107.3	55.2	52.1	34.95 (15.95)
H ₃ N...LiH	77.29 $sp^{3.41}$	1.9541	69.85 $sp^{2.34}$	0.0420	–34.7	–108.4	58.9	49.5	26.38 (12.15)
Б-комплекс водородная связь									
H ₃ N...HF	77.20 $sp^{3.39}$	1.9394	71.42 $sp^{2.51}$	0.0568	–4.1	22.1	–78.8	56.6	40.87
H ₃ N...HCl	77.17 $sp^{3.38}$	1.9236	80.01 $sp^{4.13}$	0.0716	11.6	61.3	–132.0	70.7	43.35
H ₃ N...HBr	77.35 $sp^{3.42}$	1.9027	82.33 $sp^{4.79}$	0.0926	23.1	77.1	–167.9	90.8	55.24

Примечание. Числа в скобках в последнем столбце таблицы дают значения $E(2)$ для взаимодействия n_{N} -орбитали неподеленной пары атома азота и анти- σ -орбитали ковалентной связи Li–Hal при образовании комплексов с литиевой связью.

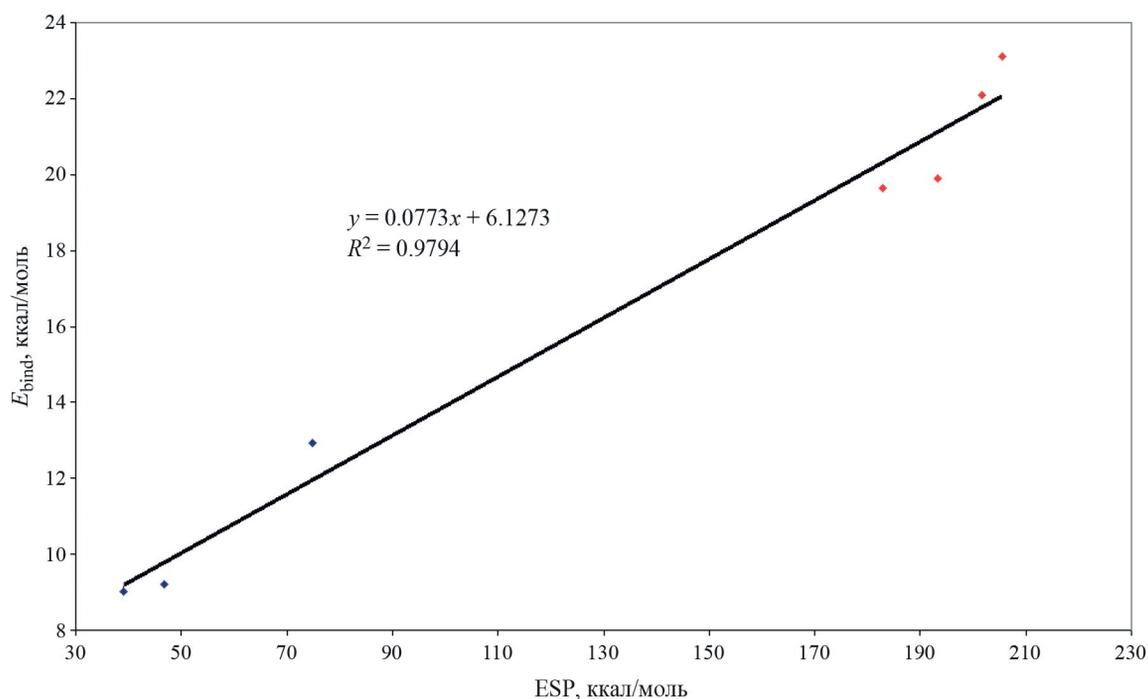


Рис. 3. Линейная корреляция между величиной положительного ESP-потенциала на ван-дер-ваальсовой поверхности молекул LiHal и HHal и энергией связи E_{bind} в молекулярных комплексах с литиевой связью (красный ромб) и водородной связью (синий ромб).

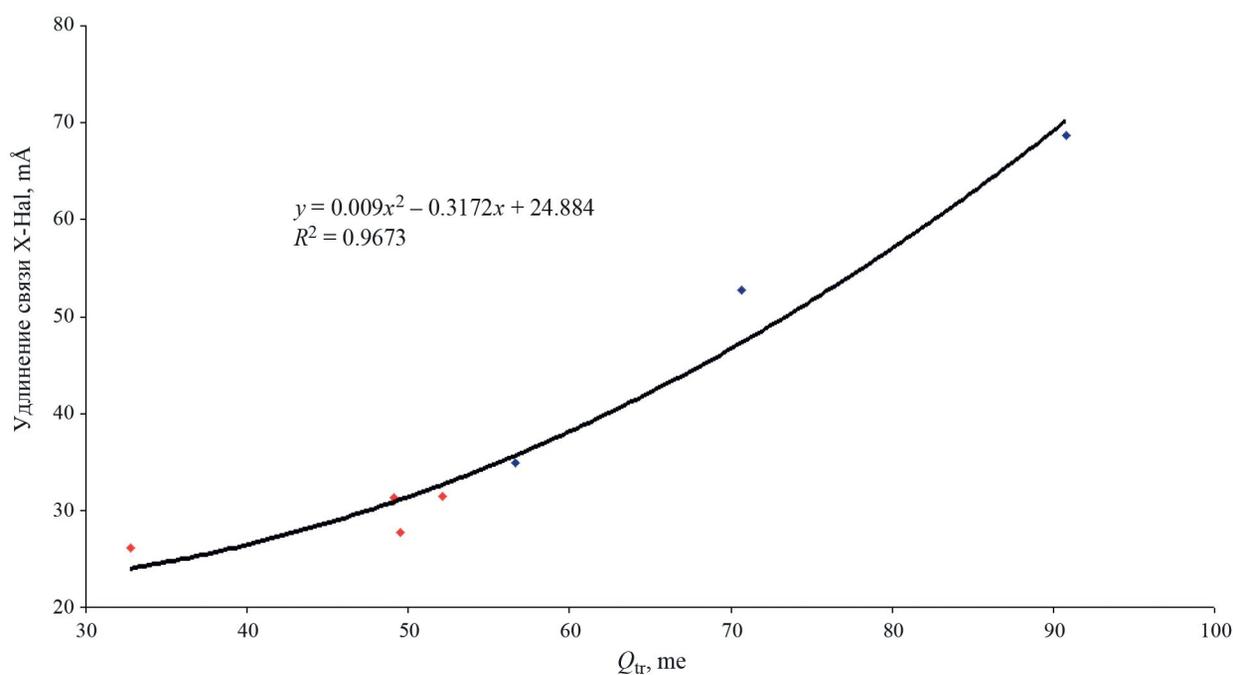


Рис. 4. Корреляция величины перенесенного на кислоту Льюиса заряда Q_{tr} и удлинения ковалентной связи X-Hal (X = Li, H) при образовании комплексов с литиевой связью (красный ромб) и водородной связью (синий ромб).

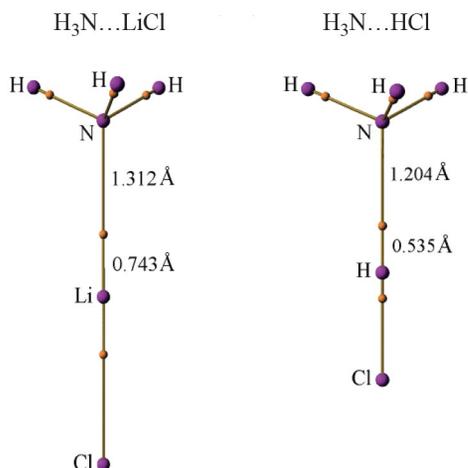


Рис. 5. Молекулярные графы электронной плотности, построенные для комплексов $\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiCl}$ и $\text{H}_3\text{N}\dots\text{HCl}$. Пурпурные и оранжевые сферы соответствуют критическим точкам $(3, -3)$ и $(3, -1)$, соответственно; коричневые линии обозначают связывающие пути. Числа указывают расстояние (в Å) от ядра атома до критической точки связи $(3, -1)$ в межмолекулярных контактах $\text{N}\dots\text{Li}$ и $\text{N}\dots\text{H}$.

что усиление межорбитального взаимодействия мономеров в комплексах с тяжелым галогеном приводит к увеличению переносимого на молекулы LiHal и HNaI электронного заряда. Рисунок 4 показывает также, что в комплексах обоих типов величина перенесенного с аммиака заряда Q_{tr} хорошо коррелирует с удлинением ковалентных связей $\text{Li}-\text{Hal}$ и $\text{H}-\text{Hal}$.

Удлинение ковалентных связей говорит о преобладании сверхсопряжения над эффектом регбридизации атомов в молекулах галогенидов лития и галогеноводородов при образовании комплексов с Li - и H -связью. В А- и Б-комплексах отмечается увеличение энергии $E(2)$ межорбитального взаимодействия $n_{\text{N}} \rightarrow \sigma_{\text{Li-Hal}}^*$ и $n_{\text{N}} \rightarrow \sigma_{\text{H-Hal}}^*$, т.е. усиление сверхсопряжения, при уменьшении электроотрицательности галогена. В Б-комплексах энергия сверхсопряжения в несколько раз больше, чем в А-комплексах, что, по-видимому, и определяет заметно большее удлинение ковалентной связи $\text{H}-\text{Hal}$ по сравнению со связью $\text{Li}-\text{Hal}$.

Топологический анализ. На рис. 5 представлены молекулярные графы комплексов $\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiCl}$ и $\text{H}_3\text{N}\dots\text{HCl}$, построенные на основе анализа топологии электронной плотности по данным расчетов MP2/aug-cc-pVTZ, которые показывают существование межмолекулярного связывающего пути, соединяющего атом азота с атомами лития и водорода. Значения топологических параметров критической точки связи ВСП $(3, -1)$ для межмолекулярных контактов $\text{N}\dots\text{Li}$ и $\text{N}\dots\text{H}$, найденные методом

АИМ теории Бейдера [39, 40], приведены в табл. 3. Следует сказать, что топологические параметры критической точки считаются важными показателями, характеризующими межмолекулярное взаимодействие. Например, из таблицы видно, что в комплексах обоих типов лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho_{\text{ВСП}}$ в критической точке связи $(3, -1)$ имеет положительное значение, что характерно для систем с закрытыми оболочками.

Однако анализ данных табл. 3 показывает, что использование теории Бейдера не позволяет объяснить заметно более высокую термодинамическую стабильность комплексов с Li -связью по сравнению с H -связанными комплексами. Так, в настоящее время в литературе большие значения электронной плотности $\rho_{\text{ВСП}}$ в критической точке всегда рассматриваются как показатель большей прочности межмолекулярной связи [52, 53]. Однако, значение $\rho_{\text{ВСП}}$ в А-комплексах примерно вдвое меньше, чем в Б-комплексах; в последних также заметно выше значения плотности потенциальной энергии $V_{\text{ВСП}}$ и значения параметров ELF и LOL локализации электронов и орбиталей в критической точке. Кроме того, значения плотности полной энергии $H_{\text{ВСП}}$ в Б-комплексах отрицательны, что указывает на ковалентную составляющую межмолекулярной водородной связи [54] и, соответственно, можно ожидать более прочное связывание мономеров. Вместе с тем электростатический ESP-потенциал в критической точке межмолекулярных контактов $\text{N}\dots\text{Li}$ и $\text{N}\dots\text{H}$ в рассматриваемых А- и Б-комплексах имеет близкие положительные значения.

Другим показателем прочности межмолекулярной связи принято считать взаимопроникновение образующих эту связь атомов; в рассматриваемых А-комплексах это атомы азота и лития, в Б-комплексах – атомы азота и водорода. Взаимопроникновение атомов можно определить путем сравнения несвязанных радиусов r^0 атомов с соответствующими связанными радиусами r . Значения r^0 определяются как расстояние от ядра атома до изолинии электронной плотности (обычно это изолиния 0.001 а.е.) в направлении межмолекулярной связи, тогда как значение r берется равным расстоянию от ядра до критической точки связи $(3, -1)$ межмолекулярного контакта. Тогда по определению проникновение атома представляет разность значений несвязанного и связанного радиусов, т.е. $\Delta r = r^0 - r$. Таблица 4 показывает соответствующие значения радиусов r^0 и r для атомов лития, водорода и азота в А- и Б-комплексах, а также расчетные значения проникновения Δr атомов при комплекссообразовании. Из таблицы видно, что в комплексах обоих типов суммарное взаимопроникновение атомов растет с переходом к более тяжелому галогену; при этом значения Δr_{H} атома водорода заметно больше значений Δr_{Li} для лития. Таким образом,

Таблица 3. Электронная плотность (ρ), лапласиан электронной плотности ($\nabla^2\rho$), плотность потенциальной энергии (V_{BCP}), плотность полной энергии (H_{BCP}), параметры локализации электронов (ELF) и орбиталей (LOL), и электростатический потенциал (ESP) в критической точке межмолекулярного контакта в комплексах с литиевой и водородной связью

Молекулярный комплекс	Топологические параметры				ELF	LOL	ESP
	ρ	$\nabla^2\rho$	V_{BCP}	H_{BCP}			
А-комплекс литиевая связь							
H ₃ N...LiF	0.0257	0.1626	-0.0285	0.0061	0.0334	0.1567	0.3002
H ₃ N...LiCl	0.0276	0.1767	-0.0313	0.0065	0.0353	0.1606	0.3319
H ₃ N...LiBr	0.0283	0.1822	-0.0325	0.0065	0.0361	0.1623	0.3403
H ₃ N...LiH	0.0264	0.1687	-0.0296	0.0063	0.0340	0.1581	0.3083
Б-комплекс водородная связь							
H ₃ N...HF	0.0531	0.0805	-0.0536	-0.0167	0.2546	0.3689	0.3572
H ₃ N...HCl	0.0506	0.0693	-0.0464	-0.0145	0.2802	0.3843	0.2781
H ₃ N...HBr	0.0586	0.0570	-0.0552	-0.0205	0.3479	0.4222	0.3081

Примечание. Все величины даны в а.е. В таблицу не включена эллиптичность лапласиана ϵ , поскольку ее расчетные значения в критической точке меньше 0.001.

Таблица 4. Несвязанные (r^0) и связанные (r) радиусы атомов азота и лития (водорода) и их одновременное проникновение (Δr) (Å) при образовании комплексов с литиевой и водородной связью.

Молекулярный комплекс	$r^0_{\text{Li}}/r^0_{\text{H}}$	$r_{\text{Li}}/r_{\text{H}}$	$\Delta r_{\text{Li}}/\Delta r_{\text{H}}$	r^0_{N}	r_{N}	Δr_{N}	$\Delta r_{\text{Li}}/\Delta r_{\text{H}} + \Delta r_{\text{N}}$
А-комплекс литиевая связь							
H ₃ N...LiF	1.116	0.756	0.360	1.810	1.326	0.484	0.844
H ₃ N...LiCl	1.188	0.743	0.445	1.809	1.312	0.497	0.942
H ₃ N...LiBr	1.219	0.739	0.480	1.809	1.305	0.504	0.984
H ₃ N...LiH	1.283	0.750	0.533	1.811	1.319	0.492	1.025
Б-комплекс водородная связь							
H ₃ N...HF	1.475	0.487	0.988	1.799	1.194	0.605	1.593
H ₃ N...HCl	1.585	0.535	1.050	1.801	1.204	0.597	1.647
H ₃ N...HBr	1.620	0.515	1.105	1.798	1.173	0.625	1.730

Примечание. Одновременное проникновение атомов межмолекулярного контакта определялось согласно соотношению $\Delta r = r^0 - r$.

по расчетным значениям Δr атомов межмолекулярной связи и значениям топологических параметров критической точки связи можно было бы ожидать связывание мономеров в Б-комплексах более сильным, чем в А-комплексах.

Представляет интерес сравнение картин смещения электронной плотности при образовании комплексов. Карты сдвига электронной плотности, построенные для комплексов H₃N...LiCl и H₃N...HCl, представлены на рис. 6. Из рисунка видно, что характер смещения электронной плотности

при образовании комплексов с водородной и литиевой связью во многом схож; однако можно отметить некоторые количественные отличия. Так, показанная голубым цветом потеря электронной плотности вблизи атома водорода, участвующего в Н-связывании, в комплексе H₃N...HCl очень велика и превосходит прирост электронной плотности на атоме азота аммиака, который отмечается на линии водородной связи и показан фиолетовым. В комплексе H₃N...LiCl на линии межмолекулярной связи азота с литием мы видим обратную

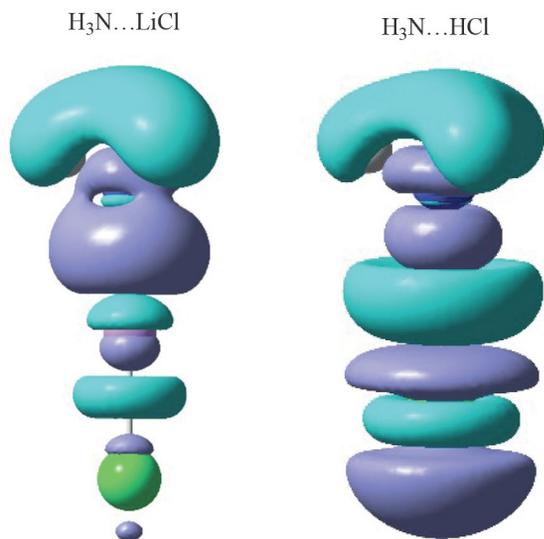


Рис. 6. Карты перераспределения электронной плотности для комплексов $\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiCl}$ и $\text{H}_3\text{N}\dots\text{HCl}$, построенные по данным MP2/aug-cc-pVTZ расчетов; граница контура проходит по изолинии 0.0005 а.е. Фиолетовый цвет указывает на увеличение электронной плотности, а голубой цвет на ее потерю при образовании молекулярного комплекса из мономеров.

картину: незначительное уменьшение электронной плотности в области, прилегающей к атому лития, и очень большой ее прирост вблизи атома азота.

Разложение энергии связи на составляющие. Информацию о природе межмолекулярной связи можно получить на основе данных о компонентах энергии взаимодействия мономеров, образующих комплекс. Анализ энергии межмолекулярного взаимодействия по схеме Китауры–Морокумы [55], результаты которого для А- и Б-комплексов представлены в табл. 5, позволяет ответить на вопрос, определяется ли большая стабильность комплексов с Li-связью исключительно электростатическим взаимодействием. Разложение энергии связи на компоненты, выполненное в базисе Даннинга aug-cc-pVTZ и базисе Попла 6–311++G(3df,3pd), показывает, что тип базисного набора очень слабо влияет на расчетные значения компонент, не меняя общей картины межмолекулярного взаимодействия.

Сравнение электростатических вкладов (ES-компонента) в энергию связи в А- и Б-комплексах показывает, что в комплексах с Li-связью ES-компонента немного больше, чем в H-связанных комплексах. Второй по величине компонентой в А-комплексах оказывается энергия поляризации (POL); при этом вклад поляризации в энергию Li-связи быстро растет с в ряду $\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiF} < \text{H}_3\text{N}\dots\text{LiCl} < \text{H}_3\text{N}\dots\text{LiBr}$, что, по-видимому, и определяет увеличение стабильности комплекса с тяжелым галогеном. В то же время

в комплексах с H-связью величина POL-компоненты даже несколько уменьшается при переходе к тяжелому атому.

Из данных табл. 5 видно, что в H-связанных комплексах величина ES-компоненты варьирует очень слабо, что не позволяет связать большую энергию связи в комплексе $\text{H}_3\text{N}\dots\text{HF}$ с более сильным электростатическим взаимодействием. По данным анализа уменьшение энергии связи в H-связанном комплексе с менее электроотрицательным и более объемным атомом галогена определяется очень быстрым ростом обменного отталкивания (EX) мономеров. В комплексах $\text{H}_3\text{N}\dots\text{HCl}$ и $\text{H}_3\text{N}\dots\text{HBr}$ EX-компонента заметно больше электростатического вклада в энергию H-связи, тогда как в А-комплексах ее величина по данным расчетов в базисе aug-cc-pVTZ варьирует от 41.3 до 42.9% от ES-компоненты.

Можно также отметить отличие А- и Б- комплексов по компонентам с переносом заряда (СТ) и дисперсионной энергии (DISP). В энергию Li-связи перенос заряда вносит сравнительно небольшой вклад, который варьирует от 8 до 13%, а в комплексах с H-связью величина СТ-компоненты превосходит вклад поляризации, увеличиваясь с ростом порядкового номера галогена и достигая 64% от ES-компоненты в комплексе $\text{H}_3\text{N}\dots\text{HBr}$. Значения дисперсионной энергии, рассчитанные как энергия электронной корреляции E_{corr} , даны в последнем столбце табл. 5 в дополнении к разложению Китауры–Морокумы. Величина E_{corr} определена как разность полных энергий комплексов, найденных на post-SCF и SCF уровнях теории. В Б-комплексах она составляет от 3 до 5 ккал/моль, а в А-комплексах E_{corr} близка к нулю и даже показывает небольшое положительное значение. Это согласуется с результатами, полученными ранее в ряде работ по Li-связи [16, 56], где было показано, что дисперсия вносит пренебрежимо малый вклад в энергию межмолекулярной литиевой связи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Квантово-химические расчеты MP2/aug-cc-pVTZ комплексов, образованных молекулой аммиака с молекулами LiHal (А-комплексы) и молекулами HHal (Б-комплексы, Hal = F, Cl, Br), выявили ряд существенных отличий в их свойствах и природе межмолекулярного взаимодействия. Эти отличия, по-видимому, определяются различной природой межорбитального взаимодействия в А- и Б-комплексах. По данным NBO-анализа доминирующим межорбитальным взаимодействием в А-комплексах является перекрывание n -орбитали неподеленной электронной пары атома азота и антиорбитали неподеленной пары лития, $n_{\text{N}} \rightarrow n_{\text{Li}}^*$. В Б-комплексах основной вклад в энергию $E(2)$ межорбитального взаимодействия вносит

Таблица 5. Компоненты энергии связи (ккал/моль) в комплексах с литиевой и водородной связью, полученные с использованием схемы Китауры–Морокумы

Молекулярный комплекс	Компоненты энергии связи				
	ES	EX	POL	CT	DISP
А-комплекс литиевая связь					
$\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiF}$	−25.91 (−26.41)	10.83 (10.59)	−9.93 (−9.64)	−3.16 (−2.92)	0.36 (0.31)
$\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiCl}$	−28.28 (−29.31)	11.79 (11.53)	−12.28 (−11.85)	−3.81 (−3.47)	0.40 (0.38)
$\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiBr}$	−30.81 (−31.22)	13.18 (12.78)	−25.80 (−25.19)	−2.49 (−2.14)	−0.03 (−0.05)
$\text{H}_3\text{N}\dots\text{LiH}$	−26.51 (−27.13)	11.36 (11.15)	−29.32 (−29.01)	−3.05 (−2.95)	0.58 (0.54)
Б-комплекс водородная связь					
$\text{H}_3\text{N}\dots\text{HF}$	−23.34 (−23.85)	22.56 (22.37)	−9.63 (−9.47)	−9.55 (−9.06)	−2.98 (−3.19)
$\text{H}_3\text{N}\dots\text{HCl}$	−20.98 (−21.23)	27.59 (27.12)	−9.16 (−8.96)	−12.48 (−11.84)	−3.86 (−4.05)
$\text{H}_3\text{N}\dots\text{HBr}$	−23.61 (−23.94)	34.10 (33.52)	−9.01 (−8.78)	−15.14 (−14.22)	−4.73 (−4.85)

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 была принята равной расчетной величине энергии электронной корреляции. В скобках приведены значения компонент, рассчитанные в базисе $6-311++G(3df,3pd)$.

перекрывание n -орбитали азота с анти- σ -орбиталью ковалентной связи $\text{H}-\text{Hal}$, $n_{\text{N}} \rightarrow \sigma^*_{\text{H}-\text{Hal}}$.

В А-комплексах отмечается рост энергии $E(2)$ межорбитальных взаимодействий с увеличением вклада p -орбитали в гибридную орбиталь атома Li, которое в согласии с правилом Бента наблюдается при переходе в молекуле LiHal к менее электроотрицательному галогену. В комплексах обоих типов величина $E(2)$ хорошо коррелирует с зарядом, перенесенным с молекулы аммиака при образовании молекулярного комплекса, и удлинением ковалентных связей $\text{Li}-\text{Hal}$ и $\text{H}-\text{Hal}$.

Топологический анализ электронной плотности показывает меньшие значения электронной плотности и плотности потенциальной энергии в критической точке межмолекулярного контакта $\text{N}\dots\text{Li}$ в А-комплексах по сравнению с контактом $\text{N}\dots\text{H}$ в Б-комплексах. В А-комплексах найдены также меньшими величины взаимопроникновения атомов азота и лития, образующих межмолекулярную связь, а также для контакта $\text{N}\dots\text{Li}$ меньше расчетные величины параметров локализации электронов и орбиталей в критической точке связи. В комплексах обоих типов энергия связи линейно коррелирует с величиной максимума положительного

электростатического потенциала ESP на мостиковых атомах лития и водорода.

Разложение энергии межмолекулярного взаимодействия на компоненты показало, что меньшая стабильность Б-комплексов по сравнению с А-комплексами связана не только с меньшими значениями ESP-потенциала на атоме водорода и более слабым электростатическим взаимодействием, но в определяющей степени с намного более сильным обменным отталкиванием мономеров при образовании комплекса с водородной связью. Основной вклад с стабилизацию комплексов с литиевой связью вносит электростатическое взаимодействие и поляризация, тогда как в Б-комплексах это электростатика и перенос заряда. Увеличение энергии литиевой связи в комплексах с тяжелым галогеном определяется большей величиной поляризационной компоненты.

Отметим, что квантово-химические расчеты А- и Б-комплексов методом $\text{MP2}/6-311++G(3df,3pd)$ в расширенном базисе Попла предсказывают геометрию комплексов очень близкую к найденной в расчетах $\text{MP2}/\text{aug-cc-pVTZ}$, а также близкие величины энергии межмолекулярных связей и компонент ее разложения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gilli G., Gilli P.* The nature of the hydrogen bond. Oxford: University Press, U.K. 2009.
2. *Peris E., Lee J.C. Jr., Rambo J., Eisenstein O., Crabtree R.H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. P. 3485.
3. *Wessel J., Lee J.C. Jr., Peris E., et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995. V. 34. P. 2507.
4. *Metrangolo P., Resnati G.* // *Chem. Eur. J.* 2001. V. 7. P. 2511.
5. *Alkorta I., Sanchez-Sanz G., Elguero J., Del Bene J.E.* // *J. Phys. Chem. A* 2012. V. 116. P. 2300.
6. *Isaev A.N.* // *Chem. Phys. Lett.* 2021. V. 763. 138195.
7. *Wang W., Ji B., Zhang Y.* // *J. Phys. Chem. A* 2009. V. 113. P. 8132.
8. *Isaev A.N.* // *Russ. J. Phys. Chem. A* 2023. V. 97. P. 955.
9. *Murray J.S., Lane P., Politzer P.* // *Int. J. Quantum Chem.* 2007. V. 107. P. 2286.
10. *Del Bene J.E., Alkorta I., Sanchez-Sanz G., Elguero J.* // *J. Phys. Chem. A* 2011. V. 115. P. 13724.
11. *Scheiner S.* // *Int. J. Quantum Chem.* 2013. V. 113. P. 1609.
12. *Murray J.S., Lane P., Politzer P.* // *J. Mol. Model.* 2009. V. 15. P. 723.
13. *Southern S.A., Bryce D.L.* // *J. Phys. Chem. A* 2015. V. 119. P. 11891.
14. *Das A., Arunan E.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023. V. 25. P. 22583.
15. *Kollman P.A., Liebman J.F., Allen L.C.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1970. V. 92. P. 1142.
16. *Latajka Z., Scheiner S.* // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 4014.
17. *Latajka Z., Ratajczak H., Morokuma K., Orville-Thomas W.J.* // *J. Molec. Structure* 1986. V. 146. P. 263.
18. *Szczśniak M.M., Kurnig I.J., Scheiner S.* // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 89. P. 3131.
19. *Lipkowski P., Grabowski S.J.* // *Chem. Phys. Lett.* 2014. V. 591. P. 113.
20. *Clark T., Hennemann M., Murray J.S., Politzer P.* // *J. Mol. Model.* 2007. V. 13. P. 291.
21. *Politzer P., Riley K.E., Bulat F.A., Murray J.S.* // *Theor. Chem.* 2012. V. 998. P. 2.
22. *Politzer P., Murray J.S., Clark T.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. P. 11178.
23. *Jeffrey G.A., Saenger W.* Hydrogen bonding in biological structures. Berlin: Springer-Verlag. 1990.
24. *Kollman P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 4875.
25. *Murray J.S., Lane P., Clark T., et al.* // *J. Mol. Model.* 2012. V. 18. P. 541.
26. *Rosokha S.V., Vinakos M.K.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 1809.
27. *Wolters L.P., Bickelhaupt F.M.* // *ChemistryOpen* 2012. V. 1. P. 96.
28. *Riley K.E., Hobza P.* // *J. Chem. Theory Comput.* 2008. V. 4. P. 232.
29. *Deepa P., Pandiyan B.V., Kolandaivel P., Hobza P.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 2038.
30. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al.* // *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
31. *Moller C., Plesset M.S.* // *Phys. Rev.* 1934. V. 46. P. 618.
32. *Kendall R.A., Dunning T.H. Jr., Harrison R.J.* // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. P. 6796.
33. *Frisch M.J., Pople J.A., Binkley J.S.* // *Ibid.* 1984. V. 80. P. 3265.
34. *Reed A.E., Weinhold F., Curtiss L.A., Pochatko D.J.* // *Ibid.* 1986. V. 84. P. 5687.
35. *Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F.* // *Chem. Rev.* 1988. V. 88. P. 899.
36. *Ditchfield R.* // *Mol. Phys.* 1974. V. 27. P. 789.
37. *Wolinski K., Hilton J.F., Pulay P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. P. 8251.
38. *Lu T., Chen F.* // *J. Comp. Chem.* 2012. V. 33. P. 580.
39. *Bader R.F.W.* // *Chem. Rev.* 1991. V. 91. P. 893.
40. *Bader R.F.W.* *Atoms in Molecules, a Quantum Theory.* Oxford: Clarendon Press. 1993.
41. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., et al.* // *J. Comput. Chem.* 1993. V. 14. P. 1347.
42. *Gordon M.S., Schmidt M.W.* in: C.E. Dykstra, G. Frenking, K.S. Kim, G.E. Scuseria (Eds.), *Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years*, Amsterdam: Elsevier, 2005. P. 1167.
43. *McDowell S.A.C., Marcellin R.C.* // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 133. P. 144307.
44. *McDowell S.A.C., Hill J.A.S.S.* // *Ibid.* 2011. V. 135. P. 164303.
45. *Cubero E., Orozko M., Luque F.* // *Chem. Phys. Lett.* 1999. V. 310. P. 445.
46. *Qian W., Krimm S.* // *J. Phys. Chem. A* 2002. V. 106. P. 6628.
47. *Alabugin I.V., Manoharan M., Peabody S., Weinhold F.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 5973.
48. *Grabowski S.J.* // *J. Phys. Chem. A* 2011. V. 115. P. 12789.
49. *Bent H.A.* // *Chem. Rev.* 1961. V. 61. P. 275.
50. *Li X., Zeng Y., Zhang X.-Y., et al.* // *J. Mol. Model.* 2011. V. 17. P. 757.
51. *Yuan K., Liu Y., Lu L., et al.* // *Chin. J. Chem.* 2009. V. 27. P. 697.
52. *Mó O., Yáñez M., Elguero J.* // *J. Mol. Struct. (Theorchem)* 1994. V. 314. P. 73.
53. *Espinosa E., Molins E., Lecomte C.* // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 285. P. 170.
54. *Cremer D., Kraka E.* // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1984. V. 23. P. 627.
55. *Morokuma K., Kitaura K.* in: *Molecular Interactions.* Wiley: New York, 1980. P. 21.
56. *Salai Cheettu Ammal S., Venuvanalingam P.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1998. V. 94. P. 2669.