

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 554.18:544.142.4

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ В КОМПЛЕКСЕ  $\text{H}_3\text{O}(\text{Ph}_3\text{PO})_3^+$ .  
ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ© 2010 И.В. Дребущак<sup>1\*</sup>, С.Г. Козлова<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 23 января 2009 г.

Выполнено квантово-химическое исследование водородной связи в комплексе  $\text{H}_3\text{O}(\text{Ph}_3\text{PO})_3^+$  с использованием топологических методов: квантовой теории атомов в молекулах (QТАИМ) и теории функции локализации электронов (ELF). Обнаружено, что в комплексе  $\text{H}_3\text{O}(\text{Ph}_3\text{PO})_3^+$  три неподеленные электронные пары на атоме кислорода в  $\text{Ph}_3\text{PO}$  объединены в один бассейн функции ELF и вместе участвуют в формировании водородной связи. Выявленные топологические особенности комплекса  $\text{H}_3\text{O}(\text{Ph}_3\text{PO})_3^+$  сопоставлены с топологическими особенностями родственных комплексов и с литературными данными.

**Ключевые слова:** водородная связь, ион гидроксония, квантовая теория атомов в молекулах, QТАИМ, функция локализации электронов, ELF.

Ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  является сильным донором водородных связей и играет важную роль во многих химических и биологических процессах (наряду с комплексом  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  [ 1 ]). Водородно-связанные комплексы иона гидроксония с различными молекулами исследовались методами ЯМР, ИК, КР спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, нейтронной дифракции и методами квантовой химии [ 2—6 ]. При этом вокруг  $\text{H}_3\text{O}^+$  чаще всего образуются три эквивалентные водородные связи. Классическим соединением такого вида является комплекс  $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  [ 7 ]. Недавно в составе комплексных соединений  $[\text{H}_3\text{O}(\text{Ph}_3\text{PO})_3]_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$  и  $[\text{H}_3\text{O}(\text{Ph}_3\text{PO})_3]_2[\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_8]$  был обнаружен новый комплекс  $\text{H}_3\text{O}(\text{Ph}_3\text{PO})_3^+$ , в котором три молекулы трифенилфосфиноксида связываются с ионом гидроксония сильными водородными связями [ 8 ]. Целью данной работы является квантово-химическое исследование водородной связи в комплексе  $\text{H}_3\text{O}(\text{Ph}_3\text{PO})_3^+$  (I) и сравнение ее характеристик с родственными комплексами  $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  (III) и  $\text{H}_3\text{O}(\text{OPH}_3)_3^+$  (II).

Квантово-химическое исследование водородной связи выполнено топологическими методами квантовой химии, предназначенными для характеристики межатомных взаимодействий, — квантовой теории атомов в молекулах (QТАИМ) [ 9 ] и теории функции локализации электронов (ELF) [ 10 ].

Метод функции ELF позволяет разделить пространство на области, соответствующие электронным оболочкам атомов, локализации электронов на химических связях и неподеленным парам электронов (далее *E*-парам). При образовании водородной связи изменяются свойства бассейна функции ELF, соответствующего *E*-паре акцептора протона [ 11, 12 ].

\* E-mail: dairdre@gmail.com

Т а б л и ц а 1

Геометрические параметры водородных связей, экспериментальные для катиона  $\text{H}_3\text{O}(\text{Ph}_3\text{PO})_3^+$  ( $I_{\text{эксп}}$ ) и рассчитанные для катионов  $\text{H}_3\text{O}(\text{Ph}_3\text{PO})_3^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}(\text{OPH}_3)_3^+$  и  $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  (**I**, **II** и **III** соответственно)

Параметр, Å, град.	$I_{\text{эксп}}$	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>
$D_{\text{O}\dots\text{O}}$	2,461—2,518	2,495—2,510	2,527—2,542	2,551—2,574
$D_{\text{O}-\text{H}}$	1,09—1,17	1,044—1,049	1,030—1,039	1,030—1,038
$D_{\text{H}\dots\text{O}}$	1,30—1,40	1,450—1,466	1,408—1,516	1,515—1,545
$\angle\text{O}\dots\text{O}\dots\text{O}$	98,5—109,9	102,6—107,8	105,4—112,4	114,1—109,8
$\angle\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$	—	173,1—177,0	173,2—179,0	176,3—178,6

В теории QТАИМ химической связи соответствует связевая критическая точка (КТ). Значение электронной плотности  $\rho$ , ее лапласиана  $\Delta\rho$ , плотности кинетической  $G$  и потенциальной ( $V$ ) энергии в КТ характеризует химическую связь [13—15]. В частности, энергию  $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$  связи можно оценить по значению плотности потенциальной энергии в КТ на пути  $\text{H}\dots\text{O}$  [14]:

$$E_{\text{св}} = 1/2 V(r_{\text{КТ}}). \quad (1)$$

В нашей работе оптимизация геометрии исследуемых систем, расчет энергий водородных связей, NBO-анализ (Natural Bond Orbitals — натуральные связевые орбитали), а также вычисление функции ELF (с шагом 0,05 Å для **I** и **II** и 0,1 Å — для **III**) были выполнены с помощью программного комплекса ADF [16]. Характеризацию водородных связей определяли степенью локализации электронов в бассейне ELF, которую оценивали максимальным значением ELF в данном бассейне ( $\text{ELF}_{\text{max}}$ ). Ошибка в определении  $\text{ELF}_{\text{max}}$  составляет  $\pm 0,002$ . Для расчетов использовали функционалы LDA = VWN [17] и GGA = Becke&Perdew [18, 19]. Базисные наборы состояли из трижды расщепленных функций слэтеровского типа, дополненных двукратными наборами поляризационных функций (TZ2P) без остоного потенциала. Поиск критических точек электронной плотности и расчет их характеристик выполняли в программе Хaim [20].

Полученные в результате квантово-химических расчетов геометрические характеристики водородных связей в комплексах **I**, **II** и **III** близки и согласуются с экспериментальными данными для **I** [8] и **III** [5], что указывает на адекватность проведенных расчетов (табл. 1).

Обнаруженные КТ (табл. 2) на водородных связях  $\text{H}\dots\text{O}$  для всех комплексов характеризуются положительными значениями лапласиана  $\Delta\rho$ , отрицательными значениями потенциальной энергии  $U$ , что характерно для всех несимметричных водородных связей, и высокими значениями  $\rho$ , что соответствует образованию довольно сильных водородных связей [13, 15]. Значение электронной плотности в КТ и рассчитанные по формуле (1) значения энергий  $E_{\text{св}}$  водородных связей для систем **I**, **II** и **III** (табл. 3) близки и коррелируют с экспериментальными и рассчитанными значениями расстояний  $R_{\text{O}\dots\text{O}}$  и  $R_{\text{O}-\text{H}}$  (см. табл. 1). Чем меньше расстояние  $\text{O}\dots\text{O}$  и больше расстояние  $\text{O}-\text{H}$ , тем выше  $\rho(r_{\text{КТ}})$  и энергия  $E_{\text{св}}$ . Рассчитанные частоты валентных колебаний  $\text{O}-\text{H}$  (см. табл. 3) для систем **II** и **III** также практически совпадают и согласуются с экспериментальными значениями для **III** [21].

Т а б л и ц а 2

Характеристики КТ на водородных связях:  $\rho$  — электронная плотность,  $\Delta\rho$  — лапласиан электронной плотности,  $G$ ,  $V$  — плотности кинетической и потенциальной энергии (все величины даны в ат. ед.)

Комплекс	$\rho$	$\Delta\rho$	$G$	$V$
$\text{H}_3\text{O}(\text{Ph}_3\text{PO})_3^+$	0,079—0,081	0,181—0,188	0,067—0,068	−0,087—−0,089
$\text{H}_3\text{O}(\text{OPH}_3)_3^+$	0,070—0,076	0,107—0,119	0,053—0,056	−0,077—−0,086
$\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3^+$	0,070—0,071	0,090—0,096	0,050—0,050	−0,075—−0,078

Энергия водородных связей, степень локализации электронов в  $E$ -паре акцептора протона и частоты валентных колебаний ОН связей в  $\text{H}_3\text{O}^+$  в исследуемых комплексах

Параметр	I	II	III	Параметр	I	II	III
$E_{\text{св}}$ , кДж/моль	116	106	101	$\nu_{\text{ОН}}$ , $\text{см}^{-1}$			
$\text{ELF}_{\text{max}}$ (свободный акцептор)	0,880	0,880	0,922; 0,922			2801 (сим.)	2817 (сим.)
$\text{ELF}_{\text{max}}$ (в составе катиона)	0,880	0,880	0,905; 0,922			2636 (асим.)	2618 (асим.)
						2571 (асим.)	2534 (асим.)

Профиль функции ELF на связевом пути О—Н—О для комплекса III (рис. 1) показывает более высокие значения, чем для комплексов I и II, в бассейне функции ELF, соответствующем  $E$ -паре акцептора протона O2 (в водородной связи O1—Н...O2). Этот факт мы объясняем тем, что организация  $E$ -пар в несвязанных водородными связями молекулах  $\text{OPPh}_3$ ,  $\text{OPH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  различна (рис. 2).

На рис. 2 видно, что в изолированной молекуле воды каждой  $E$ -паре  $sp^3$ -гибридизации атома кислорода соответствует отдельный бассейн функции ELF, а в изолированных молекулах  $\text{OPPh}_3$  (и  $\text{OPH}_3$ ) имеется один общий бассейн (значения  $\text{ELF}_{\text{max}}$  приведены в табл. 3). Согласно NBO-анализу для системы II и молекулы  $\text{OPH}_3$  один общий бассейн на атоме кислорода соответствует трем  $E$ -парам:  $2p_x$ ,  $2p_y$  и  $2s2p_z^{0,41}$ .

При возникновении водородной связи в комплексе  $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  значение  $\text{ELF}_{\text{max}}$  для бассейна  $E$ -пары, участвующей в водородной связи, уменьшается, что соответствует делокализации спин-спаренной электронной плотности. В системах I и II при образовании водородной связи три  $E$ -пары остаются объединенными в один бассейн, форма которого визуальнo изменяется (см. рис. 2), но  $\text{ELF}_{\text{max}}$  для этого бассейна остается таким же, как и для изолированных молекул  $\text{OPPh}_3$  и  $\text{OPH}_3$  (см. табл. 3).

Таким образом, методом функции ELF обнаружены различия в формировании водородных связей в исследуемых комплексах: в комплексах  $\text{H}_3\text{O}(\text{Ph}_3\text{PO})_3^+$  и в  $\text{H}_3\text{O}(\text{OPH}_3)_3^+$  три  $E$ -пары акцептора объединены в один бассейн спин-спаренной электронной плотности и вместе участвуют в формировании водородной связи, тогда как в комплексе  $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  в образовании водородной связи участвует только одна  $E$ -пара атома кислорода в  $\text{H}_2\text{O}$  (и соответствующий ей бас-

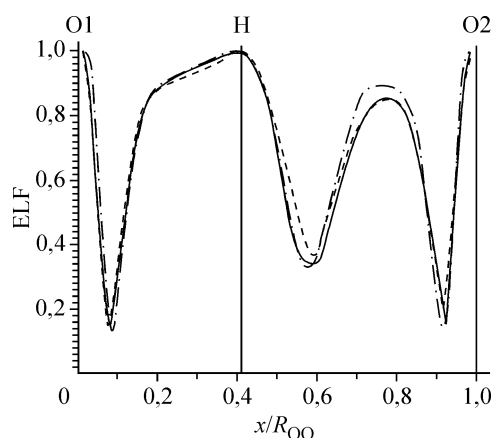


Рис. 1. Профиль функции ELF ( $x/R_{\text{OO}}$ ) на связевом пути O1—H...O2 в комплексах I (---), II (—) и III (-·-), где  $x/R_{\text{OO}}$  — координата, нормированная на длину водородной связи O1...O2

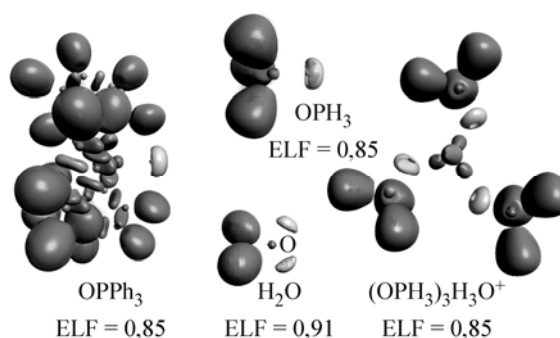


Рис. 2. Распределение функции ELF для катиона  $\text{H}_3\text{O}(\text{OPH}_3)_3^+$  и молекул, выступающих в роли акцепторов протона в исследуемых системах:  $\text{OPPh}_3$ ,  $\text{OPH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Бассейны ELF  $E$ -пар, участвующих в водородных связях, выделены более светлым

сейн ELF). Однако обнаруженные различия в организации *E*-пар не проявляются в геометрии, колебательных частотах и свойствах КТ водородных связей в исследуемых системах.

Авторы выражают благодарность Н.К. Морозу и С.П. Габуде за обсуждение настоящей работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zundel G., Metzger H. // *Z. Phys. Chem. (N.F.)* – 1968. – **58**. – P. 225 – 245.
2. Newton M.D., Ehrenson S. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1971. – **93**. – P. 4971 – 4990.
3. Okumura M., Yeh L.I., Myers J.D., Lee Y.T. // *J. Phys. Chem.* – 1990. – **94**. – P. 3416 – 3427.
4. Jiang J.-C., Wang Y.-S., Chang H.-C. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2000. – **122**. – P. 1398 – 1410.
5. Xie Z., Bau R., Reed Ch.A. // *Inorg. Chem.* – 1995. – **34**. – P. 5403 – 5404.
6. Stoyanov E.S., Kim K.-C., Reed C.A. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2006. – **128**. – P. 1948 – 1958.
7. Wicke E., Eigen M., Ackerman Th. // *Z. Phys. Chem. (N.F.)* – 1954. – **1**. – P. 340 – 364.
8. Kozhomuratova Z.S., Mironov Y.V., Shestopalov M.A. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2007. – **14**. – P. 2055 – 2060.
9. Bader R.F.W. *Atoms in Molecules – A Quantum Theory* – Oxford: Oxford university Press, 1990.
10. Savin A., Nesper R. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1997. – **36**. – P. 1808 – 1832.
11. Fuster F., Silvi B. // *Theor. Chem. Acc.* – 2000. – **104**. – P. 13 – 21.
12. Alikhani M.E., Fuster F., Silvi B. // *Struct. Chem.* – 2006. – **16**. – P. 203 – 210.
13. Koch U., Popelier P.L.A. // *J. Phys. Chem.* – 1995. – **99**. – P. 9747 – 9754.
14. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – **285**. – P. 170 – 173.
15. Alkorta I., Elguero J. // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – **103**. – P. 272 – 279.
16. ADF2006.01. SCM. *Theoretical Chemistry*. – Netherlands Vrije Universiteit, Amsterdam.
17. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. // *Canad. J. Physics.* – 1980. – **58**. – P. 1200 – 1211.
18. Becke A.D. // *Phys. Rev. A.* – 1988. – **38**. – P. 3098 – 3100.
19. Perdew J.P. // *Phys. Rev. B.* – 1986. – **33**, N 12. – P. 8822 – 8824.
20. Ortiz J.C., Jane C.B. // *Xaim 1.0*. – Spain, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, 1998.
21. Schwarz H.A. // *J. Chem. Phys.* – 1977. – **67**. – P. 5525 – 5527.