

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**ВЗАИМОСВЯЗЬ СДВИГА ЧАСТОТЫ $\nu(\text{OH})$ И ХАРАКТЕРИСТИК РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ ОКСИАНИОНОВ С МОЛЕКУЛОЙ ВОДЫ****Г. П. Михайлов**

УДК 543.4;544.18

Уфимский государственный авиационный технический университет,
450018, Уфа, ул. К. Маркса, 12, Россия; e-mail: gpmihailov@mail.ru

(Поступила 30 января 2019)

Методом теории функционала плотности в приближении $M06-2X/6-311++G(d,p)$ выполнен расчет оптимальной геометрии, колебательных спектров и волновых функций 33 оксианионных комплексов $\text{HOH}\dots\text{A}^-$. Проведен QТАИМ-анализ топологических характеристик распределения электронной плотности в критической точке $(3, -1)$ на линии связи $\text{O}\dots\text{H}$ оксианионов с молекулой воды. Получены параметрические зависимости сдвига частоты $\nu(\text{OH})$ для молекулы воды с H -связью с анионом, учитывающие как локальные значения электронной плотности, так и плотности кинетической, потенциальной и полной энергий электронов.

Ключевые слова: оксианион, водородная связь, колебательный спектр, теория функционала плотности, QТАИМ-анализ, электронная плотность.

The optimal geometry, vibrational spectrum and wave functions of 33 oxyanion complexes $\text{HOH}\dots\text{A}^-$ are calculated by the density functional theory method in the $M06-2X/6-311++G(d, p)$ approximation. The QТАИМ analysis of the topological characteristics of the electron density distribution at the critical point $(3, -1)$ on the $\text{O}\dots\text{H}$ bond line of oxyanions with a water molecule has been performed. The parametric dependence of the frequency shift $\nu(\text{OH})$ has been obtained for the water molecules having H -bond with the anion, which takes into account both the local electron density, and the density of kinetic, potential and total electron energies.

Keywords: oxyanion, hydrogen bond, vibrational spectrum, density functional theory, QТАИМ analysis, electron density.

Оксианионы — свободные анионы кислородных кислот и солей, которые существуют в их разбавленных растворах и связаны с молекулой воды. Водородная связь оказывает большое влияние на состояние молекул воды в кристаллогидратах, содержащих оксианионы, так как молекулы воды всегда участвуют в образовании H -связи либо с анионом соли, либо с другими молекулами воды. Наиболее часто используемой величиной, получаемой из экспериментальных или моделированных ИК спектров поглощения кристаллогидратов или водных растворов анионов, является положение и низкочастотный сдвиг полосы симметричного валентного колебания OH -групп в молекуле воды $\Delta\nu(\text{OH}) = \nu_0 - \nu$, где ν_0 — частота $\nu(\text{OH})$ в отсутствие H -связи [1—3]. Характеристики распределения электронной плотности, получаемые из данных топологического анализа на основе квантовой теории атомов в молекулах (QТАИМ), позволяют не только описать природу химических связей, но и явля-

RELATIONSHIP OF FREQUENCY SHIFT $\nu(\text{OH})$ AND CHARACTERISTICS OF THE ELECTRON DENSITY DISTRIBUTION OF HYDROGEN BOND OXYANIONS WITH A WATER MOLECULE

G. P. Mikhailov (Ufa State Aviation Technical University, 12 K. Marx Str., Ufa, 450018, Russia; e-mail: gpmihailov@mail.ru)

ются базисом для развития подходов к оценке их прочности [4]. Необходимым и достаточным условием существования химической связи между атомами является критическая точка (КТ) типа (3,-1), которая представляет собой точку перегиба электронной плотности (седловая точка).

Цель настоящей работы — расчет сдвига частоты $\nu(\text{OH})$ молекулы воды с Н-связью с анионом и анализ корреляции этого сдвига с характеристиками лапласиана электронной плотности в КТ (3,-1) водородной связи для 33 оксианионных комплексов $\text{HOH}\dots\text{A}^-$ ($\text{A} = (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-, \text{ClO}_4^-, \text{BrO}_4^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-, \text{ClO}_3^-, \text{MnO}_4^-, \text{HSO}_4^-, \text{BrO}_3^-, \text{PO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{H}_2\text{PO}_2^-, \text{ClO}_2^-, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{BrO}_2^-, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{HPO}_4^{2-}, \text{HPO}_3^{2-}, \text{ONO}^-, \text{SiO}_3^{2-}, \text{HCO}_3^-, \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{HCOO}^-, \text{PO}_4^{3-}, \text{BrO}^-, \text{ClO}^-, \text{SO}_3^{2-}, \text{SeO}_3^{2-}, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-, \text{CH}_3\text{O}^-$).

Расчеты оптимальной геометрии Н-комплексов методом DFT в приближении M06-2X/6-311++G(*d,p*) проведены с использованием программного пакета GAUSSIAN 09 [5]. Нахождение стационарной точки при оптимизации геометрии контролировалось тем, чтобы все рассчитанные колебательные частоты оказывались действительными. Расчет молекулярных графов комплексов и анализ функции распределения электронной плотности ($\rho(\mathbf{r})$) в рамках метода QTAIM проведены с использованием программного комплекса AIMAll [6]. Известно, что частоты колебаний, полученные *ab initio* и методами DFT, систематически завышены по сравнению с экспериментальными. Сравнением рассчитанной и экспериментальной частот симметричного валентного колебания $\nu(\text{OH})$ 3656 см^{-1} для мономерной молекулы воды в газовой фазе получен масштабирующий коэффициент 0.9389, который использован для расчета частоты $\nu(\text{OH})$ в оксианионных комплексах $\text{HOH}\dots\text{A}^-$.

В моделированных комплексах $\text{HOH}\dots\text{A}^-$ реализуются стабильные структуры с одной (рис. 1, *a*) или двумя водородными связями (рис. 1, *б*). С помощью квантово-топологического анализа найдена КТ (3,-1) на линии связей $\text{H}\dots\text{A}^-$ и для них определены $\rho(\mathbf{r})$, лапласиан электронной плотности $\Delta\rho(\mathbf{r})$, а также локальные плотности кинетической $g(\mathbf{r})$, потенциальной $v(\mathbf{r})$ и полной $h_e(\mathbf{r})$ энергий электронов. Рассчитанные топологические характеристики для обеих Н-связей в комплексах с двумя Н-связями практически одинаковы, за исключением нескольких анионов, для которых различия $\leq 1-2\%$. Топологические характеристики КТ связей $\text{OH}\dots\text{O}$ исследуемых оксианионных комплексов в целом попадают в область значений, характерную для внутримолекулярных водородных связей $\text{OH}\dots\text{O}$ по критерию Наканиши—Хаяши—Нарахара: $\rho(\mathbf{r}) = 0.01-0.04 \text{ а.е.}$, $h_e(\mathbf{r}) = -0.01-0.003 \text{ а.е.}$, $\Delta\rho(\mathbf{r}) = 0.06-0.12 \text{ а.е.}$ [7, 8]. Водородные связи с приблизительно одинаковыми топологическими характеристиками $\rho(\mathbf{r})$ или $-v(\mathbf{r})$ характеризуются близкими сдвигами частоты $\nu(\text{OH})$, которые изменяются в ряду $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^- (27) < \text{ClO}_4^- (46) < \text{BrO}_4^- (56) < \text{CF}_3\text{SO}_3^- (62) < \text{ClO}_3^- (68) < \text{MnO}_4^- (71) < \text{HSO}_4^- (80) < \text{BrO}_3^- (84) < \text{PO}_3^- (98) < \text{NO}_2^- (115) < \text{H}_2\text{PO}_2^- (133) < \text{ClO}_2^- (141) < \text{CH}_3\text{COO}^- (143) < \text{BrO}_2^- (157) < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} (254) \approx \text{NO}_3^- (255) < \text{SO}_4^{2-} (262) < \text{CrO}_4^{2-} (273) < \text{HPO}_4^{2-} (315) < \text{HPO}_3^{2-} (334) < \text{ONO}^- (376) < \text{SiO}_3^{2-} (401) < \text{HCO}_3^- (404) < \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- (429) < \text{CO}_3^{2-} (493) < \text{HCOO}^- (698) < \text{PO}_4^{3-} (738) < \text{BrO}^- (902) < \text{ClO}^- (991) < \text{SO}_3^{2-} (1569) < \text{SeO}_3^{2-} (1683) < \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- (1728) < \text{CH}_3\text{O}^- (1911)$ (выделены анионы, образующие одну Н-связь с молекулой воды (рис. 1, *a*)). Значения $\rho(\mathbf{r})$, $|v(\mathbf{r})|$ в КТ (3,-1) связей $\text{OH}\dots\text{O}$ линейно связаны со сдвигом частоты $\nu(\text{OH})$:

$$\rho(\mathbf{r})(\text{а.е.}) = 5 \cdot 10^{-5} \Delta\nu (\text{см}^{-1}) + 0.0169 \quad (n = 33, R = 0.997), \quad (1)$$

$$|v(\mathbf{r})|(\text{а.е.}) = 6 \cdot 10^{-5} \Delta\nu (\text{см}^{-1}) + 0.01 \quad (n = 33, R = 0.993). \quad (2)$$

Лапласиан $\Delta\rho(\mathbf{r})$ является важной характеристикой атомных взаимодействий [9, 10] и входит в локальное выражение теоремы вириала: $(1/4)\Delta\rho(\mathbf{r}) = 2g(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r})$. Положительные значения $\Delta\rho(\mathbf{r})$ и отрицательные значения плотности полной энергии $h_e(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r})$ типичны для прочных Н-связей

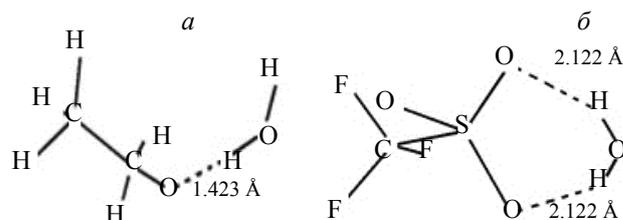


Рис. 1. Геометрия комплексов $\text{HOH}\dots\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ (*a*) и $\text{HOH}\dots\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ (*б*)

с некоторой степенью ковалентности, так как $h_e(\mathbf{r}) < 0$ оказывает стабилизирующий эффект на молекулярную систему [9, 10]. Для слабых и средней силы нековалентных взаимодействий (слабые Н-связи, ионные связи) обычно характерно $\Delta\rho(\mathbf{r}) > 0$, $h_e(\mathbf{r}) > 0$. Для ОН...А⁻-связей $\Delta\rho(\mathbf{r}) = 0.08\text{—}0.13$ а.е., $|\lambda_1/\lambda_3| = 0.18\text{—}0.52 < 1$ (λ_i — собственные значения матрицы гессиана). Эти результаты подтверждают, что связь ОН...А⁻ можно рассматривать как взаимодействия типа закрытых оболочек (closed shell interaction), т. е. электронная плотность сконцентрирована в бассейнах атомов и сильно разрежена в межатомном пространстве. Наблюдается сильная корреляция между степенью разрежения электронной плотности $|\lambda_1/\lambda_3|$ и сдвигом $\Delta\nu(\text{ОН})$:

$$|\lambda_1/\lambda_3| = 10^{-4}\Delta\nu(\text{см}^{-1}) + 0.185 \quad (n = 33, R = 0.993). \quad (3)$$

Эллиптичность связи — характеристика, которая численно отражает, насколько данная химическая связь имеет эллиптическое поперечное сечение, и оценивает вклад π -электронов в эту связь. Рассчитанные значения эллиптичности ($\epsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$) изменяются в диапазоне 0.02—0.09, слабо коррелируют со сдвигом $\Delta\nu(\text{ОН})$ и свидетельствуют о незначительном отклонении распределения заряда для связи ОН...О от цилиндрической симметрии. Отношение $g(\mathbf{r})/\rho(\mathbf{r})$ представляет собой меру локальной кинетической энергии, приходящейся на один электрон: для ковалентных связей ее величина $< 0.3\text{—}0.4$, а для связей между атомами с “закрытыми оболочками” она может быть увеличена до единицы и более [4]. Отношение $g(\mathbf{r})/\rho(\mathbf{r})$ изменяется в интервале 0.64—0.93. Сдвиг $\Delta\nu(\text{см}^{-1})$ и $|v(\mathbf{r})|$, $g(\mathbf{r})$ для рассчитанных комплексов описываются линейными уравнениями:

$$|g(\mathbf{r})|(\text{a.e.}) = 10^{-5}\Delta\nu(\text{см}^{-1}) + 0.016 \quad (n = 33, R = 0.984). \quad (4)$$

Возрастание плотности кинетической энергии электронов с увеличением сдвига $\Delta\nu(\text{ОН})$ обусловлено смещением электронной плотности к атомным бассейнам связанных молекулы воды и аниона. Для связей ОН...О с участием анионов ($\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, ClO_4^- , BrO_4^- , CF_3SO_3^- , ClO_3^- , MnO_4^- , HSO_4^- , BrO_3^- , PO_3^- , NO_2^- , H_2PO_2^- , ClO_2^- , CH_3COO^- , BrO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , HPO_3^{2-} , ONO^- , SiO_3^{2-} , HCO_3^- значения $\Delta\rho(\mathbf{r})$ и $h_e(\mathbf{r})$ положительны, а $g(\mathbf{r})/v(\mathbf{r}) > 1$, что свидетельствует об отсутствии ковалентного вклада в энергию взаимодействий. С увеличением сдвига $\Delta\nu(\text{ОН})$ возрастает вклад ковалентной составляющей в образование связи ОН...О, что проявляется в увеличении отрицательных значений $h_e(\mathbf{r})$ для анионов $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- < \text{CO}_3^{2-} < \text{HCOO}^- < \text{PO}_4^{3-} < \text{BrO}^- < \text{ClO}^- < \text{SO}_3^{2-} < \text{SeO}_3^{2-} < \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ (рис. 2). По мере возрастания ковалентной составляющей водородной связи потенциальная энергия в КТ принимает все большие отрицательные значения. При этом $g(\mathbf{r})/|v(\mathbf{r})| < 1$ и уменьшается в аналогичном ряду, что также свидетельствует о возрастании ковалентного вклада в энергию взаимодействия. Значения $h_e(\mathbf{r})$ и сдвига $\Delta\nu(\text{ОН})$ описываются уравнением:

$$h_e(\mathbf{r})(\text{a.e.}) = 0.0021 - 3 \cdot 10^{-6}\Delta\nu(\text{см}^{-1}) - 10^{-8}(\Delta\nu)^2(\text{см}^{-1}) \quad (n = 33, R = 0.994). \quad (5)$$

Полученные корреляции можно применить для сравнительной оценки прочности, степени ковалентности водородных связей и выявления их роли в формировании оксианионных кристаллогидратов и гидратной оболочки анионов. Сдвиг частоты колебания, соответствующего валентной О—Н-связи в молекуле воды, с участием оксианионов и топологический анализ лапласиана электронной плотности являются эффективным средством для расширения объема информации о нековалентных взаимодействиях типа О—Н...О.

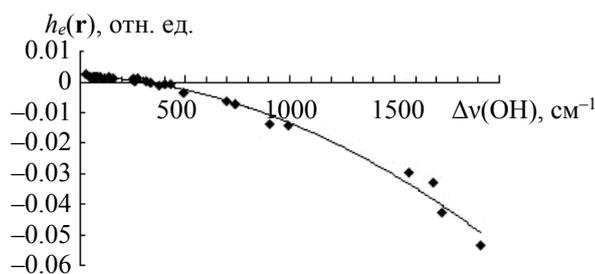


Рис. 2. Зависимость плотности полной энергии электронов в критической точке типа (3,−1) ОН...О-связи от сдвига частоты $\nu(\text{ОН})$ молекулы воды

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 16.1969.2017/4.6).

- [1] **G. G. Kebede, P. D. Mitev, W. J. Briels, K. Hermansson.** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, N 18 (2018) 12678—12687
- [2] **А. В. Карякин, Г. А. Кривенцова.** Состояние воды в органических и неорганических соединениях, Москва, Наука (1972)
- [3] **R. L. Frost, P. A. Willians, W. Martens, P. Leverett, J. T. Kloprogge.** *Am. Mineralogist*, **89** (2004) 1130—1137
- [4] **Р. Бейдер.** Атомы в молекулах. Квантовая теория, Москва, Мир (2001)
- [5] Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2013)
- [6] **T. A. Keith.** AIMAll (Version. 10.05.04), <http://aim.tkgristmill.com>
- [7] **W. Nakanishi, S. Hayashi, K. Narahara.** *J. Phys. Chem. A*, **113** (2009) 10050—10057
- [8] **S. Hayashi, K. Matsuiwa, M. Kitamoto, W. Nakanishi.** *J. Phys. Chem. A*, **117**, N 8 (2013) 1804—1816
- [9] **R. Parthasarathi, V. Subramanian, N. Sathyamurthy.** *J. Phys. Chem. A*, **110** (2006) 3349—3351
- [10] **L. Haigang, W. Yuekui, W. Yanbo, Y. Pin, L. Lemin, L. Sidian.** *J. Chem. Phys.*, **129** (2008) 124512—124516