

Химическая связь и межмолекулярное взаимодействие

Квантовохимический анализ межмолекулярных взаимодействий

Межмолекулярные взаимодействия определяют механизм столкновений молекул, некоторые стадии химических реакций, а также существование молекулярных жидкостей и твердых тел и их свойства: термодинамические и кинетические характеристики, энергию сцепления, равновесную геометрию, фононные спектры и др. Они обусловлены слабыми дальнедействующими силами и лежат в пределах 1-40 кДж/моль, что по крайней мере на порядок меньше, чем энергия внутримолекулярной связи.

Уравнение Ван-дер-Ваальса, описывающее состояние реальных газов, содержит константу, учитывающую притяжение молекул. Поэтому силы притяжения между нейтральными атомами и молекулами на больших расстояния, называют ван-дер-ваальсовыми.

Источники сведений о межмолекулярных взаимодействиях - эксперименты по рассеянию атомных и молекулярных пучков, термофизические измерения свойств жидкостей и газов, измерения энергий сублимации, фононных спектров и упругих характеристик кристаллов, спектроскопические измерения колебательно-вращательных спектров, времен спиновой и спиново-решеточной релаксации и др. Все эти методы дают косвенную информацию и не

Два подхода к квантово-химическому описанию
межмолекулярных взаимодействий.

1) Проводится вариационный расчет комплекса ABC... и составляющих его молекул А, В, С, ... Энергия межмолекулярного взаимодействия,

$$E(ABC\dots) - [E(A)+E(B)+E(C)+\dots]$$

равна ~1% полной энергии и для ее расчета необходим учет электронной корреляции и широкий базисный набор, близкий к ХФ пределу.

Суперпозиционная ошибка базиса (basis set superpositional error - BSSE) является результатом использования более широкого набора базисных функций, относящихся ко всем молекулам, по сравнению с базисом, в котором рассчитывалась каждая молекула в отдельности. Она ведет к искусственно занижению энергии комплекса, т.е. к завышенной энергии взаимодействия. Чтобы исправить эту ошибку, энергию отдельной молекулы рассчитывают, включая в базис функции, центрированные на атомных центрах соседних молекул, полагая при этом, что заряды ядер последних равны нулю и беря число электронов равным таковому в

Величина суперпозиционной ошибки при расчете энергии межмолекулярного взаимодействия

Молекулы	Метод	Суперпозиц. ошибка, ккал/моль
(HF) ₂	HF/6-31+G*	0.96
(HF) ₂	MP2/6-31+G*	2.16
(CH ₃ COOH) ₂	HF/6-31G*	2.5
(CH ₃ COOH) ₂	MP2/6-31G*	5.6

2) Используется теория возмущений: отдельные молекулы описываются гамильтонианами H_A и H_B (случай двух молекул), а межмолекулярное взаимодействие (малое при больших расстояниях) рассматривается как возмущение V . Тогда

$$H = H_0 + V,$$

$$V = - \sum_{a=1}^{n_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{Z_a}{r_{aj}} - \sum_{b=1}^{n_B} \sum_{i=1}^{N_A} \frac{Z_b}{r_{bi}} + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^{n_A} \sum_{b=1}^{n_B} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}$$

$H_0 = H_A + H_B$ (a и b - ядра, i и j - электроны). На расстояниях $R > 7A$ обменом можно пренебречь и волновая функция комплекса Ψ есть произведение волновых функций молекул Ψ_A и Ψ_B .

Уравнение Шредингера приобретает вид:

$$(\mathbf{H}_A + \mathbf{H}_B) \Psi_{An} \Psi_{Bm} = (E_{An} + E_{Bm}) \Psi_{An} \Psi_{Bm}$$

Квантовые числа n и m характеризуют состояния изолированных молекул.

Энергия прямого электростатического взаимодействия невозмущенных молекул определяется нулевым порядком теории возмущений:

$$E_0 = \langle \Psi_{An} \Psi_{Bm} | V | \Psi_{An} \Psi_{Bm} \rangle$$

Это среднее значение оператора возмущения, вычисленное с невозмущенными волновыми функциями. Через электронные плотности:

$$E_{el}^{(1)} = - \sum_a Z_a \int \rho_{mm}^B(j) \frac{1}{r_{aj}} dV_j - \sum_b Z_b \int \rho_{nn}^A(i) \frac{1}{r_{bi}} dV_i + \\ + \int \rho_{nn}^A(i) \rho_{mm}^B(j) \frac{1}{r_{ij}} dV_i dV_j + \sum_{a,b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}$$

электрон-ядерное взаимодействие

электрон-электронное
и ядер-ядерное взаимодействия

Вклады в энергию межмолекулярного взаимодействия, связанные со взаимной поляризацией молекул, описываются первым и вторым порядками теории возмущений.

Выражение для поляризационной энергии имеет вид

$$E_{\text{pol}}^{(2)} = - \sum'_{n, m} \frac{|\langle \psi_n^A \psi_m^B | V | \psi_0^A \psi_0^B \rangle|^2}{(E_n^A - E_0^A) + (E_m^B - E_0^B)} = E_{\text{ind}}^{(2)} + E_{\text{disp}}^{(2)}$$

$$E_{\text{ind}}^{(2)} = - \sum_{m \neq 0} \frac{|\langle \psi_0^A \psi_m^B | V | \psi_0^A \psi_0^B \rangle|^2}{E_m^B - E_0^B} - \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \psi_n^A \psi_0^B | V | \psi_0^A \psi_0^B \rangle|^2}{E_n^A - E_0^A}$$

$$E_{\text{disp}}^{(2)} = - \sum_{m, n \neq 0} \frac{|\langle \psi_n^A \psi_m^B | V | \psi_0^A \psi_0^B \rangle|^2}{(E_n^A - E_0^A) + (E_m^B - E_0^B)}$$

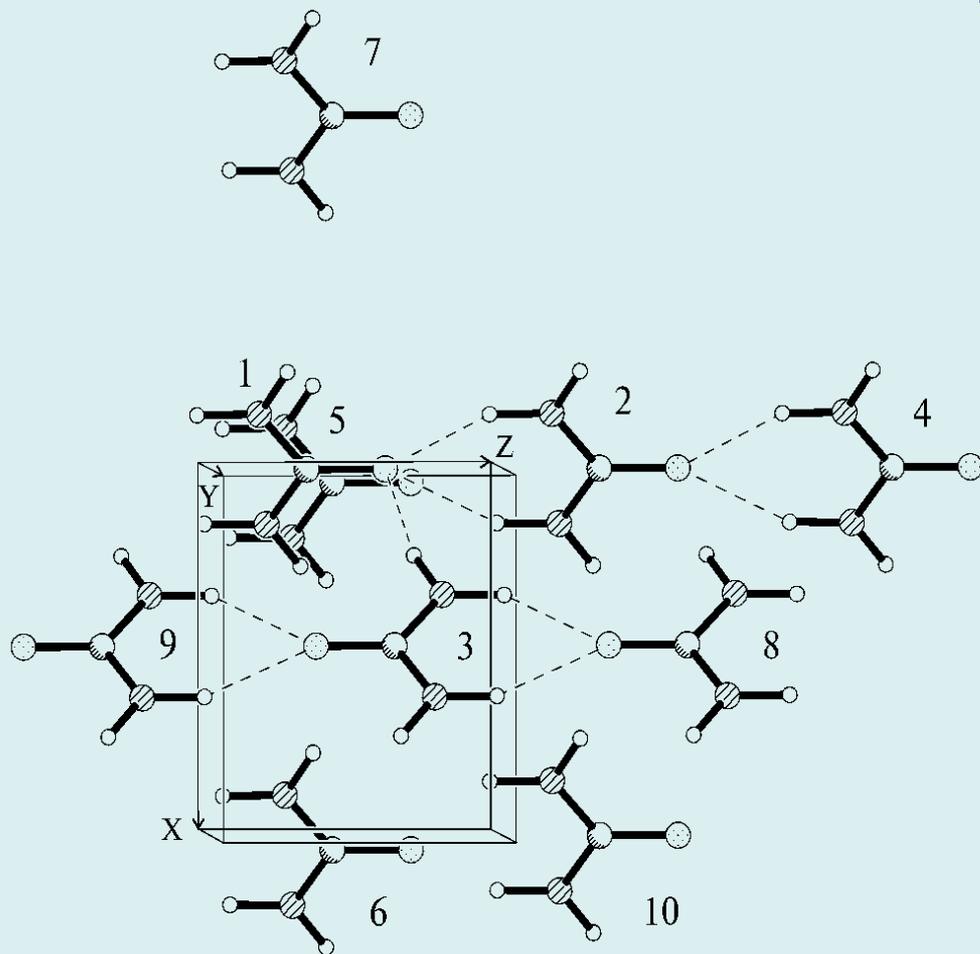
Индукционная энергия $E_{\text{инд}}$ отвечает взаимодействию невозмущенной молекулы А с поляризованной ею молекулой В и наоборот. $E_{\text{инд}}$ для молекул в основном состоянии всегда отрицательна, т.е. отвечает притяжению. Для нейтральных молекул индукционные силы обычно малы (за исключением длинных молекул с сопряженными связями и некоторых биополимеров). Дисперсионная энергия $E_{\text{дисп}}$ отвечает взаимодействию двух взаимно поляризованных электронных распределений. Она определяется квантово-механическими флуктуациями электронной плотности и требует для расчета учета электронной корреляции. Для молекул в основном состоянии $E_{\text{дисп}} < 0$, т.е. отвечает притяжению.

На больших расстояниях между молекулами R их электронные плотности перекрываются слабо, и каждый из перечисленных вкладов в энергию взаимодействия может быть приближенно представлен суммой первых членов разложения энергии в ряд Тейлора по степеням величины $1/R$. Это приводит к возникновению так называемых мультипольных моментов распределения заряда $\int r^n \sigma(r) dV$ ($n=0,1,2,\dots$, $\sigma(r)$ - полная плотность заряда), которые позволяют использовать для практических расчетов различные полуэмпирические методы, а также распределение электронной плотности, измеренное с помощью дифракции рентгеновских лучей.

Кристаллохимический дизайн. Задача - конструирование новых веществ с заданными свойствами. Необходимое условие - адекватное понимание картины межмолекулярных взаимодействий, определяющее упаковку молекул в кристалле. Пример мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, легко образующей комплексы с различными молекулами и обладающей в кристалле нелинейными оптическими свойствами. Молекулы расположены парами «голова к хвосту», образуя за счет водородных связей ленты вдоль оси c тетрагональной кристаллической ячейки. Плоскость каждой ленты перпендикулярна плоскости другой ленты, ориентированной в противоположном направлении. Расчет объясняет причину такой организации кристалла. Расчет дает $E_{\text{МЕЖМОЛ}} -90,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, близкую к экстраполированной к 0 K энергии сублимации кристалла мочевины $98,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Упаковка молекул мочевины в кристалле (штриховые линии - водородные связи).

Цифры нумеруют молекулы, расположенные по мере удаления от 1-й молекулы



Энергии взаимодействия пар молекул мочевины в кристалле

Расположение второй молекулы	$E_{\text{межмол}}$ (кДж·моль ⁻¹)
2) X, Y, 1+Z	-56.4
3) Y, -X, 1-Z	-31.4
4) X, Y, 2+Z	-4.6
5) X, 1+Y, Z	3.5
6) 1+X, 1+Y, Z	2.5
7) X-1, 1+Y, Z	3.2
8) Y, -X, 2-Z	4.1
9) Y, -X, -Z	9.3
10) 1+X, Y, 1+Z	-0.35

Приближенные схемы для больших молекул (биологические и

фармакологические задачи)

1. Молекулярный комплекс разбивается на молекулярные фрагменты, волновая функция каждого из которых выбирается как детерминант Слейтера, составленный из дважды занятых электронами орбиталей. Центры локализации и параметры орбиталей варьируются, чтобы обеспечить минимум энергии фрагмента (орбитали после этого не являются «правильными», ибо оказываются центрированными на связях и т.д.). Полученные оптимизированные функции используются затем для ССП-расчета МО комплекса. В итоге - хорошие результаты при малом базисе.

2. Базис составляют из локализованных гибридных АО (большое число многоцентровых интегралов в методе ССП становится пренебрежимо малым по величине), к ним добавляют функции, центрированные на связях. Взаимодействие описывается с помощью теории возмущений, что автоматически учитывает электронную корреляцию. Для приемлемой оценки $E_{\text{МЕЖМОЛ}}$ достаточно ограничиться 3-им порядком теории возмущений.

Оценка ван-дер-ваальсовых атомных радиусов

Когда молекулы в кристалле или жидкости связаны лишь ван-дер-ваальсовыми силами, то расстояния между ними определяются так называемыми ван-дер-ваальсовыми радиусами контактирующих атомов. Это приближенные величины, обычно определяемые статистической обработкой данных рентгеноструктурного анализа. Предполагают, что радиусы либо аддитивны и $R_{AB} = R_A + R_B$ (Полинг), либо для них справедливо среднегеометрическое соотношение $R_{AB} = 2(R_A R_B)^{1/2}$ (Зефиоров, Зоркий).

Квантово-химический способ оценки этих величин (также приближенный) состоит в следующем (Бом, Олрихс)). Типичная энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия нейтральных молекул равна $4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Тогда расчетом пар атомов можно определить расстояние $R = 2R_{\text{ВДВ}}$ между ними, при котором

$$E_{\text{МЕЖМОЛ}} = 4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Значения ван-дер-ваальсовых радиусов, полученные разными способами

Атом	Квантово-химический радиус	Полинг	Зефиоров и Зоркий
H	1.32	1,1-1,3	1,15
C	1,68	-	1,71
N	1,54	1,5	1,50
O	1,46	1,40	1,29
F	1,37	1,35	1,40
Cl	1.80	1.80	1.90

Донорно-акцепторные молекулярные комплексы

Молекулярные комплексы - группы связанных между собой молекул. В них одни из молекул, обладающие слабо связанными электронами, являются донорами, а другие – акцепторами электронов. Примеры: системы бензол- I_2 , гидрохинон-хинон, $NH_3 \cdot BH_3$. Молекула NH_3 , имеет неподеленную электронную пару на атоме N, а акцептор BH_3 имеет вакантную $2p$ орбиталь с низкой энергией. Доноры служат восстановителями или основаниями Льюиса, акцепторы – окислителями или кислотами Льюиса. Эти свойства проявляются только для определенных пар в комплексе: одно и то же соединение может быть как донором (бензол по отношению к молекуле иода), так и акцептором (бензол по отношению к щелочному металлу).

Волновая функция основного состояния ДА комплекса есть линейная комбинация антисимметризованных произведений нейтральных и ионизированных молекул: $\Psi_A \Psi_D$ и $\Psi_A^- \Psi_D^+$. Величина примеси ионизированных состояний зависит от степени переноса заряда от одной молекулы к другой: перенос заряда стабилизирует систему.

Понятие «перенос заряда» следует понимать в том же смысле, что и понятие «валентная структура» в методе валентных связей: волновая функция включает примеси состояния, отвечающего ионизированным молекулам комплекса. Реальное смещение электронов, конечно, имеет место, хотя количественно точно определить его невозможно.

Энергия взаимодействия донора и акцептора

$$\Delta E = \Delta E_{\text{геом}} + \Delta E_{\text{эл}} + \Delta E_{\text{обм}} + \Delta E_{\text{поляр}} + \Delta E_{\text{перенос заряда}}$$

$\Delta E_{\text{геом}}$, $\Delta E_{\text{эл}}$, $\Delta E_{\text{обм}}$, $\Delta E_{\text{поляр}}$, $\Delta E_{\text{перенос заряда}}$ описывают вклады, связанные с геометрическим искажением структуры при образовании комплекса, электростатическим взаимодействием, обменным отталкиванием, поляризацией и переносом заряда внутри комплекса.

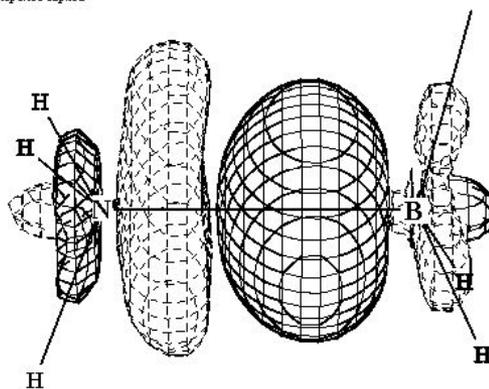
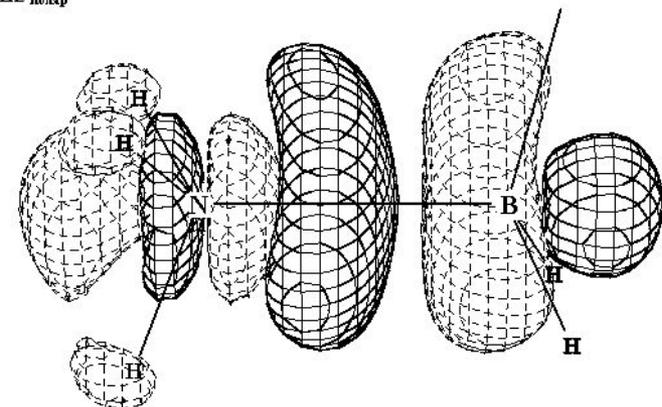
$\Delta E_{\text{поляр}}$ и $\Delta E_{\text{перенос заряда}}$ можно визуализировать.

$\Delta E_{\text{поляр}}$ есть разность между энергией мономеров, описываемых антисимметризованным и простым (функция Хартри) произведением волновых функций каждого из них.

$\Delta E_{\text{перенос заряда}}$ есть разность между энергией комплекса и энергией мономеров, описываемых антисимметризованным произведением волновых функций каждого из них. Поляризация смещает ЭП к молекуле BH_3 и, одновременно, - ЭП внутри этой молекулы из-за отталкивания от неподеленной электронной пары атома N.

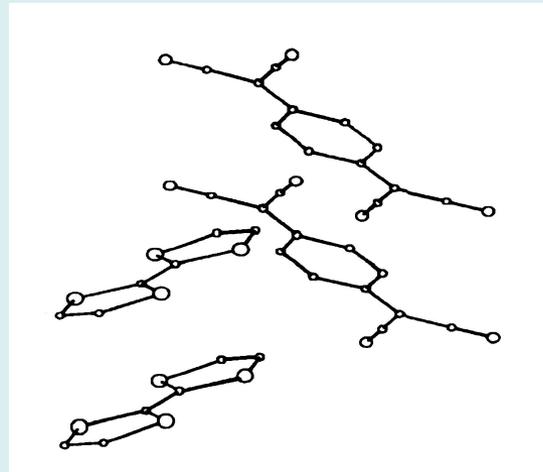
$\Delta E_{\text{поляр}}$

$\Delta E_{\text{перенос заряда}}$



Перенос заряда в основном обусловлен смещением электронов на пустую р-АО атома В. Величина переноса заряда по Малликену $\text{NH}_3 \rightarrow \text{BH}_3$ равна 0,262 э.

Комплексы с переносом заряда например, являются высокопроводящими твердыми органическими материалами. Одно из таких соединений – соль тетратиофульвален- тетрацианохинодиметанид (TTF-TCNQ). Кристалл состоит из стопок, каждая из которых содержит молекулы одного типа – TTF или TCNQ; молекулы в разных стопках взаимодействуют, причем TTF играет роль донора, а TCNQ – акцептора. Предполагалось, что с этим связана наблюдаемая высокая проводимость вдоль оси *b* моноклинного кристалла. Строение тетратиофульвалена-тетрацианохинодиметанида (TTF-TCNQ)

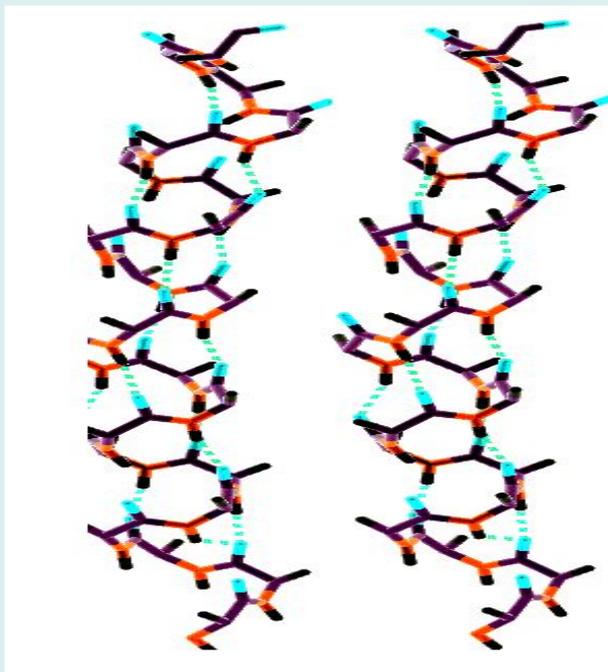


Чтобы установить механизм проводимости понадобилось оценить величину переноса заряда. Расчеты показали, что имеет место перенос менее чем одного электрона ($\sim 0,6$), что и приводит к возникновению состояний со смешанной валентностью в каждой из стопок и образованию одномерной зоны проводимости вдоль оси *b*.

Водородная связь

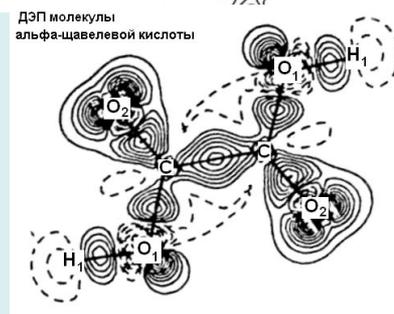
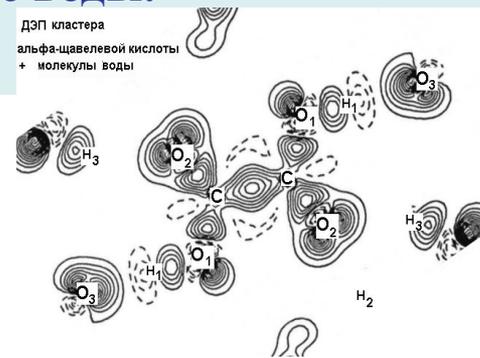
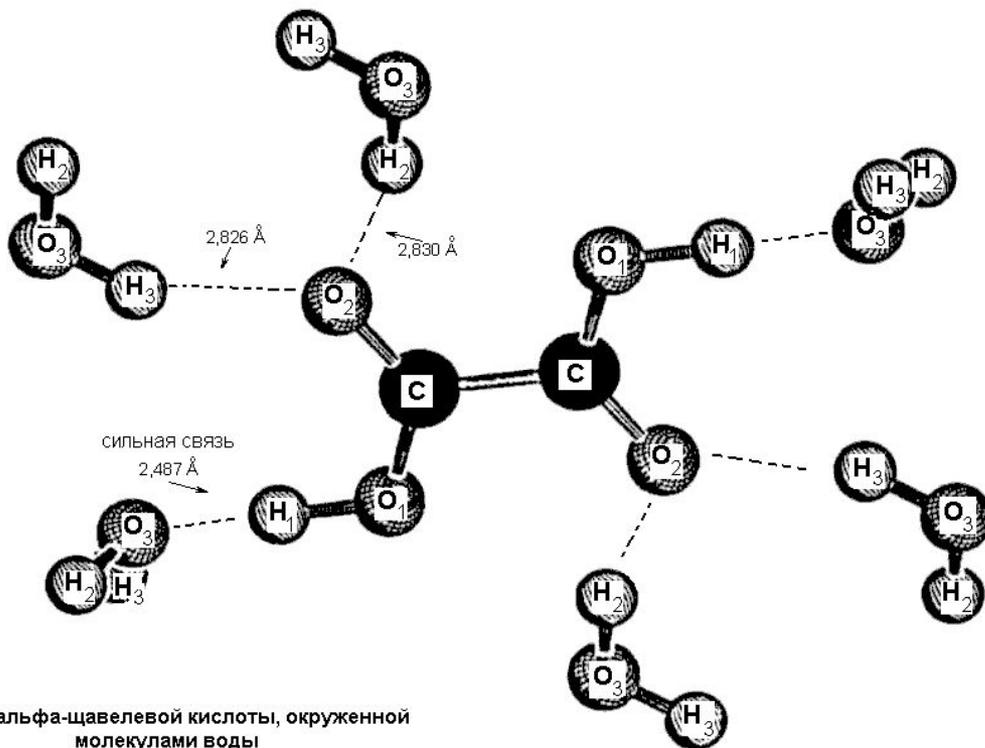
Атом Н обладает особой способностью образовывать внутри и между молекулами мостиковые связи $X-H\cdots Y$, соединяясь одновременно с двумя другими атомами, чаще всего - атомами С, О, N, S, Cl. Связь $H\cdots Y$ на порядок слабее, чем обычная хим. связь (20-40 кДж/моль) и называется водородной связью. Н-связь играет исключительную роль в биологических системах, реализуя взаимодействие между функциональными группами. Н-связь проявляет себя в понижении частоты валентных колебаний группы $X-H$ и в зависимости химического сдвига протона от окружения или природы растворителя.

α -спираль (стереоизображение) *точками показаны водородные связи*

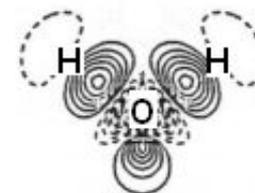


Общий подход к описанию Н-связи не отличается от такового в случае межмолекулярных взаимодействий. Здесь также выделяют *электростатическое взаимодействие невозмущенных молекул, поляризацию, перенос заряда, обменное и дисперсионное взаимодействия*. Расстояния между атомами, соединенными атомом Н, лежат в пределах 2,4 - 3,0 Å, соответственно, говорят о *сильной, промежуточной и слабой* водородной связи. В первом случае трехцентровое взаимодействие Х-Н...У с делокализацией электронной плотности доминирует и без привлечения квантово-химических представлений объяснить структуру Н-связи невозможно. В последнем случае для качественных заключений достаточно электростатического подхода, который, однако, не объясняет направленный характер водородной связи. Форма потенциальной энергии атома Н определяется расстоянием Х-Н...У, т.е. силой связи. Симметричные связи наиболее прочны.

Пример: кристалл дигидрата α -щавелевой кислоты, где присутствуют сильная Н-связь $O_3...H_1-O_1$ (2,487 Å) и две слабые связи $O_3-H_3...O_2$ (2,826 Å) и $O_3-H_2...O_2$ (2,830 Å). Атомы O_3 , H_2 , H_3 принадлежат молекуле воды.



ДЭП молекулы воды



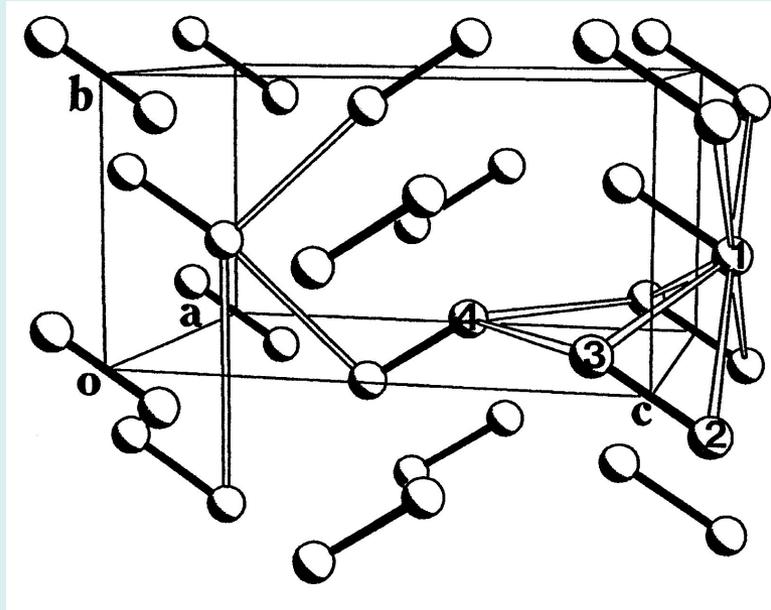
Сильная Н-связь: небольшая поляризация ЭП неподделенной пары атома O_3 к атому H_1 плюс (в результате интерференции и обмена) уменьшается ЭП в области, близкой к атому H_1 . В более **слабых связях** ЭП кластера близка к суперпозиции ЭП отдельных молекул.

Специфические невалентные взаимодействия

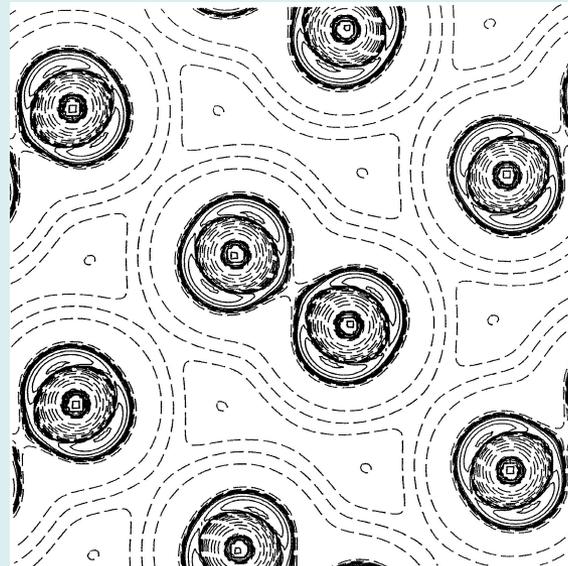
В органических (и металлоорганических кристаллах) кратчайшие расстояния между соседними молекулами меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов контактирующих атомов. Это говорит о существовании некоторых дополнительных взаимодействий между этими атомами, которые называют *специфическими невалентными взаимодействиями*. Понять происхождение этих взаимодействий без квантово-химического анализа невозможно.

Пример: кристаллический молекулярный хлор. Молекулы Cl_2 образуют в ромбической элементарной ячейке кристалла слои, параллельные плоскости bc , кратчайшие расстояния между соседними молекулами в этой плоскости равно $3,284\text{Å}$. Это намного меньше, чем удвоенный ван-дер-ваальсов радиус атома Cl ($3,6\text{Å}$). Расчеты $E_{\text{МЕЖМОЛ}}$ в кристалле Cl_2 , игнорировавшие наличие короткого контакта $\text{Cl}-\text{Cl}$, оказались безуспешными. Топологический анализ ЭП (HF 6.21G*) кристалла Cl_2 , показал, что между ближайшими атомами в слое имеется критическая точка (3,-1). Т.е. в кристалле Cl_2 действительно имеет место некоторое связывающее взаимодействие между молекулами. Картина лапласиана ЭП прояснила его механизм: концентрации электронов в валентных оболочках Cl , (неподеленные электронные пары), “смотрят” на области пониженной электронной плотности в соседних молекулах слоя. Из-за этого притяжение электронных пар к ядрам соседних атомов укорачивает контакт $\text{Cl}-\text{Cl}$. Такой же характер взаимодействия проявляется и в димере $(\text{Cl}_2)_2$.

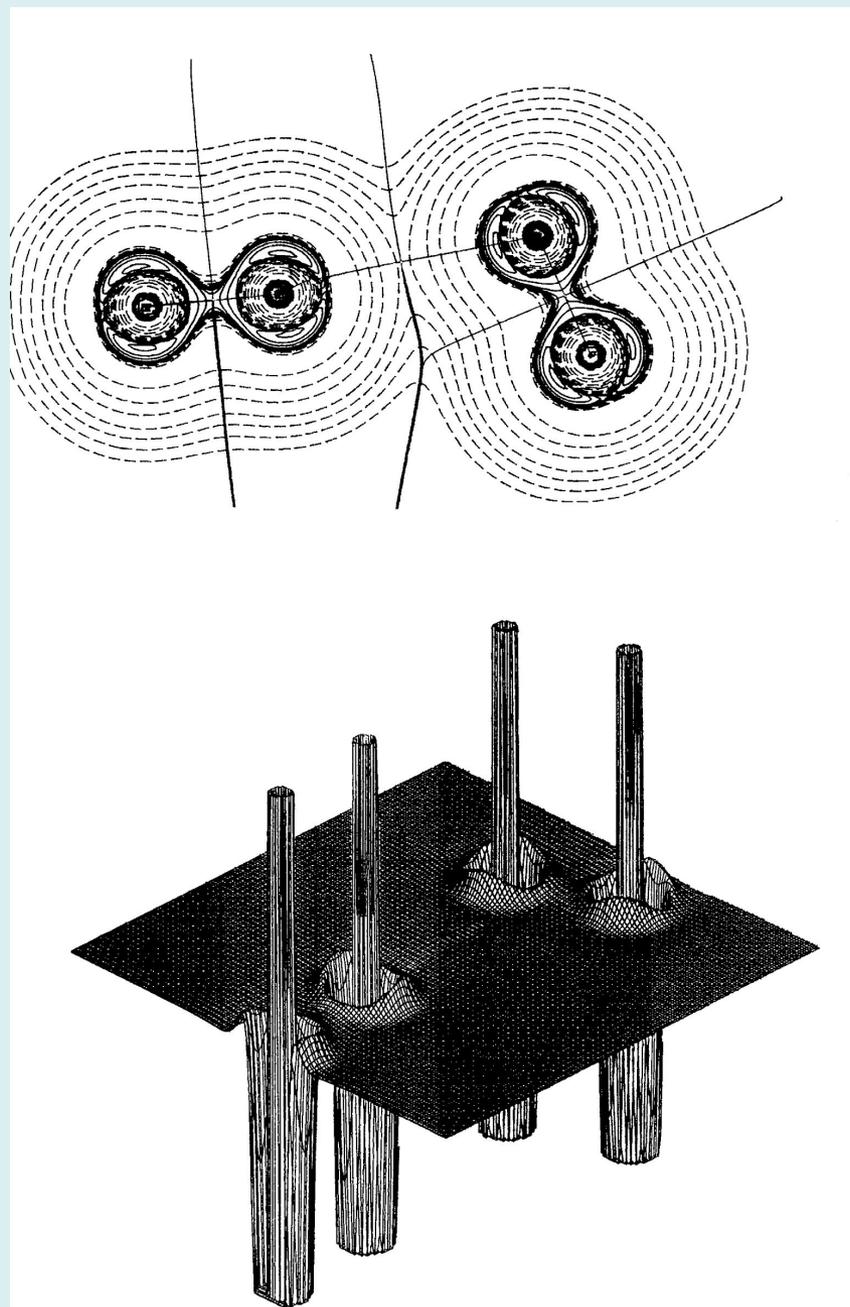
Структура кристаллического хлора



Лапласиан ЭП в кристалле Cl_2 (HF 6.21G*)



Лапласиан ЭП в димере $(Cl_2)_2$ (HF 6.311G*)



Понятие о супрамолекулярной химии

В 70-е годы возникло новое мощное направление, изучающее химическое, физическое и биологическое поведение молекулярных ансамблей, обусловленное невалентными межмолекулярными взаимодействиями - супрамолекулярная химия. В ее задачи входит изучение следующих основных проблем.

- 1) Молекулярное распознавание – выбор данной молекулой молекул субстрата и их последующее связывание.
- 2) Супрамолекулярный катализ – преобразование связанных фрагментов в продукты в рамках данной супермолекулы.
- 3) Супрамолекулярные приборы – структурная организация молекулярных систем, позволяющая им выполнять последовательность элементарных операций и реагировать на сигналы определенным образом.
- 4) Программируемые супрамолекулярные системы – контролируемая самоорганизация супрамолекулярных фрагментов, сопровождающаяся строго определенным поведением.

Общим для всех этих проблем является то, что строительными блоками в сложных системах служат молекулы, объединяемые межмолекулярными силами.

Для их исследования могут быть применены все методы, рассмотренные ранее.