

УДК 547.541

ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛАПЛАСИАНА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В МОЛЕКУЛАХ СЕЛЕНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ КОМПЛЕКСАХ С МЕТАНОЛОМ*Т.И. Маджидов, Г.А. Чмутова***Аннотация**

Анализ распределения лапласиана электронной плотности в рамках подхода теории атомов в молекулах позволил охарактеризовать тонкие особенности электронной структуры селеноорганических молекул и их комплексов с метанолом. Образование водородной связи приводит к закономерным изменениям характеристик (значений электронной плотности, лапласиана, формы доменов) неподеленных и связывающих электронных пар атома селена при переходе от свободных молекул к комплексам. Эти изменения связаны с различиями в соотношениях кинетической и потенциальной энергии электронов в точках концентрации заряда.

Ключевые слова: теория атомов в молекулах, топологический анализ, лапласиан электронной плотности, селеноорганические соединения, водородная связь.

Введение

Теория атомов в молекулах [1] в последнее время все шире используется при анализе самых различных явлений. Теория, развитая в 70–80-е годы XX века Бейдером с сотрудниками, основана на топологическом анализе электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, которая может быть определена экспериментально и теоретически. Основой теории служит понятие о существовании границы нулевого потока градиента электронной плотности $\nabla\rho(\mathbf{r}) \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0$, которая выделяет в молекуле области, описываемые теми же физическими законами, что и молекула в целом. Эта область называется бассейном атома. Значение физической величины, характеризующей молекулу, может быть представлено как сумма отдельных атомных составляющих, определенных по бассейнам всех атомов. Вторая производная электронной плотности по координатам – лапласиан электронной плотности – позволяет судить об областях накопления ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$) и разрежения электронной плотности ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$). При анализе более удобно использовать отрицательную величину лапласиана $\{-\nabla^2\rho(\mathbf{r})\}$, максимумы которой соответствуют точкам концентрации электронной плотности [2, 3]. Кроме того, он входит в очень важное в теории локальное выражение теоремы вириала, связывающее плотности кинетической, потенциальной энергий и лапласиан [1, 2].

Топологический анализ распределения лапласиана электронной плотности позволяет выделять в молекулах области, в которых повышается возможность обнаружения электронной пары [3–7]. Это явление позволяет отождествлять области накопления электронной плотности, определяемые по анализу лапла-

сиана электронной плотности $\{-\nabla^2 \rho(\mathbf{r})\}$, с распределением связывающих и несвязывающих электронных пар в модели отталкивания электронных пар валентной оболочки [2–9] и называть их доменами связывающих и неподеленных пар. Считается [4, 10], что распределение лапласиана электронной плотности представляет собой физическую основу для модели отталкивания валентных электронных пар (VSEPR-valence shell electron pair repulsion). Точки концентрации заряда валентной оболочки определяются как точки максимума лапласиана электронной плотности $\{-\nabla^2 \rho(\mathbf{r})\}$ по всем трем координатам, эти точки позволяют охарактеризовать природу соответствующего домена [2].

1. Детали расчетов

Структура изолированных молекул и комплексов рассчитывалась в программном пакете Gaussian 03 [11] полной оптимизацией геометрии в методе B3LYP/6-31++G(d,p), признанном приемлемым для анализа энергий и геометрии селенопроизводных в работах [12, 13] и показавшим неплохие результаты в наших предыдущих исследованиях [14–16]. При оптимизации геометрии принималась во внимание суперпозиционная ошибка базисного набора с использованием процедуры Бойса – Бернарди [17]. Принадлежность структуры минимуму поверхности потенциальной энергии проверялась расчетом матрицы вторых производных (гессиана) энергии.

Анализ электронного распределения в рамках теории атомов в молекулах, а также поиск и анализ критических точек лапласиана зарядовой плотности проводились с использованием программного пакета AIMAll 09.04.23 Professional [18], любезно предоставленного нам его создателем.

Объектами расчетов послужили соединения двухкоординированного селена, один из заместителей в которых варьировался, а другой – метильная группа – оставался неизменным: диметилселенид Me_2Se (I), метилселеноцианат MeSeCN (II), диметилдиселенид MeSeSeMe (III), селеноанизол MeSePh (IV). Принимался во внимание факт, что молекула селеноанизола может существовать в виде двух достаточно устойчивых конформеров – планарного и ортогонального.

2. Анализ распределения лапласиана электронной плотности в изолированных молекулах

Вблизи атома селена присутствуют 4 точки концентрации заряда валентной оболочки, две из которых принадлежат домену связывающих (для расположенных вдоль связи) и две – несвязывающих электронных пар (рис. 1).

В табл. 1 показаны важнейшие из них (не приведены точки концентрации заряда на связи Se–C с атомом углерода неметильного заместителя ввиду того, что их не имеет смысла непосредственно сравнивать друг с другом). В таблице также указано (графа «Число эквивал. точек») число соответствующих точек концентраций заряда, которые в силу симметрии молекулы по характеристикам совпадают друг с другом. Несвязывающие концентрации заряда в таблицах и тексте обозначены как «НС», связывающие – как «С». Помимо указанных в таблице точек концентрации заряда валентных оболочек, имеются точки концентрации

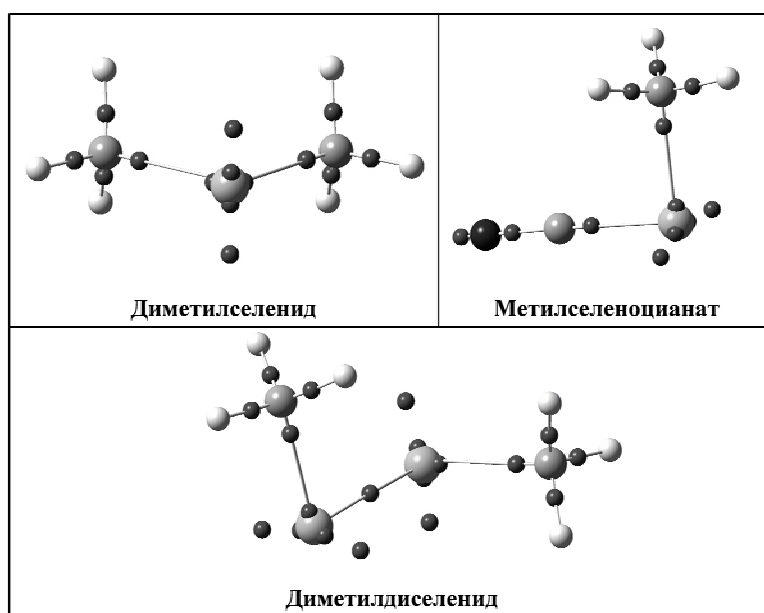


Рис. 1. Точки концентрации заряда электронных оболочек молекул диметилселенида, метилселеноцианата и диметилдиселенида

Табл. 1

Характеристики точек концентраций заряда валентной оболочки атомов селена и азота в исследуемых соединениях

		Число эквивал. точек	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), \text{e/Bh}^5$	$\rho(\mathbf{r}), \text{e/Bh}^3$	l, Bh
CH_3SeCH_3	HC (Se)	2	-0.1049	0.1364	1.6619
	C (Se-C)	2	-0.5886	0.2184	2.7191
CH_3SeCN	HC (Se)	2	-0.1002	0.1354	1.6583
	HC (N)	1	-2.9931	0.5652	0.7318
	C (C-N)	1	-2.4440	0.5932	0.7935
	HC (Se-C)	1	-0.4935	0.2034	2.7379
$\text{CH}_3\text{SeSeCH}_3$	HC (Se)*	2	-0.0942	0.1343	1.6631
	HC (Se)**	2	-0.0977	0.1349	1.6623
	C (Se-C)	2	-0.5600	0.2140	2.7482
PhSeCH_3 (плоск)	HC (Se)	2	-0.0939	0.1337	1.6649
	C (Se-C)	1	-0.5584	0.2138	2.7273
PhSeCH_3 (перп)	HC (Se)	2	-0.1057	0.1366	1.6609
	C (Se-C)	1	-0.5488	0.2116	2.7601

* Несвязывающий домен электронной пары атома селена находится с той же стороны молекулы, что и метильная группа соседнего атома селена.

** Несвязывающий домен электронной пары находится со стороны, противоположной той, на которой находится метильная группа соседнего атома селена.

заряда внутренних (остовных) оболочек, появляющиеся вблизи ядра атома селена из-за асимметрии действующего на внутренние оболочки потенциала ядер. Величина электронной плотности в них существенно (примерно на 2 порядка)

превышает таковое для точек концентрации заряда валентной оболочки. В дальнейшем под точками концентрации заряда будут иметься в виду исключительно точки концентрации заряда валентной оболочки, если не оговаривается отдельно.

Согласно данным табл. 1 электронная плотность в точках концентрации заряда валентной оболочки несвязывающих доменов электронных пар уменьшается в ряду **IV** (ортогональная) > **I** > **II** > **III** \approx **IV** (планарная). В том же ряду происходит удаление максимума лапласиана от ядра атома селена (расстояние от точки концентрации заряда до ядра обозначено здесь и далее как l); единственным исключением является молекула метилселеноцианата (**II**). В точке, соответствующей НЭП атомов селена, обнаружено достаточно большое значение электронной плотности (обозначено в таблице как $\rho(\mathbf{r})$), что позволяет ожидать достаточно большую электронодонорную способность атома селена в реакциях комплексообразования. Отток электронной плотности из несвязывающей точки концентрации заряда валентной оболочки в случае планарной формы селеноанизола связан с сопряжением атома селена с фенильным кольцом, что сопровождается уменьшением заселенности атома селена [16].

Обнаружено, что на электроны в точке максимума электронной плотности (ядерном аттракторе) и в точке концентрации заряда несвязывающего домена атома селена в молекуле диметилдиселенида действует бóльший потенциал ядер ($V_{\text{nuc}}(\text{аттрактор, III}) = 9.7914 \cdot 10^8$ а.е., $V_{\text{nuc}}(\text{аттрактор, I}) = 9.0643 \cdot 10^8$ а.е., $V_{\text{nuc}}(\text{НЭП, III}) = 30.6$ а.е., $V_{\text{nuc}}(\text{НЭП, I}) = 24.4$ а.е.), нежели в молекуле диметилселенида, что может ослаблять донорную способность первого. Более сильное притяжение электронной плотности к ядрам в бассейне атома селена диметилдиселенида приводит к меньшему положительному заряду на атоме селена в целом ($q(\text{Se, I}) = 0.2034 \bar{e}$, $q(\text{Se, III}) = 0.0731 \bar{e}$). Обнаружена неплохая корреляция между ядерным потенциалом, действующим на аттрактор электронной плотности, и зарядом на атоме ($R^2 = 0.97$, $\sigma = 0.02$ для $n = 5$). По-видимому, отток электронной плотности на внутренние оболочки диметилдиселенида по сравнению с диметилселенидом (различия в электронной плотности на аттракторе для них составляют около 1 e/Bh^3) приводит к меньшему значению электронной плотности в несвязывающей точке концентрации заряда в первом соединении. В случае ортогональной и планарной форм селеноанизола различия в потенциалах ядер, действующих на электроны вблизи ядра, и, следовательно, в электронных заселенностях на аттракторе очень малы – около 0.02 e/Bh^3 . Для них бóльшее значение имеет делокализация заряда по π -системе.

Как и ожидалось, связывающие точки концентрации заряда характеризуются большим по абсолютной величине значением лапласиана по сравнению с несвязывающими (табл. 1). Одновременное притяжение к нескольким ядрам приводит к большему накоплению электронной плотности между ними. По рис. 2, А–В можно легко заметить, что несвязывающие домены характеризуются большей «размазанностью» электронной плотности, а связывающие – большей компактностью, что подтверждается и аналитическими данными. Вторая производная лапласиана в тангенциальном направлении по отношению к атому селена (перпендикулярно линии, соединяющей точку несвязывающей концентрации заряда с ядром) характеризуется значением, по абсолютной величине на порядок

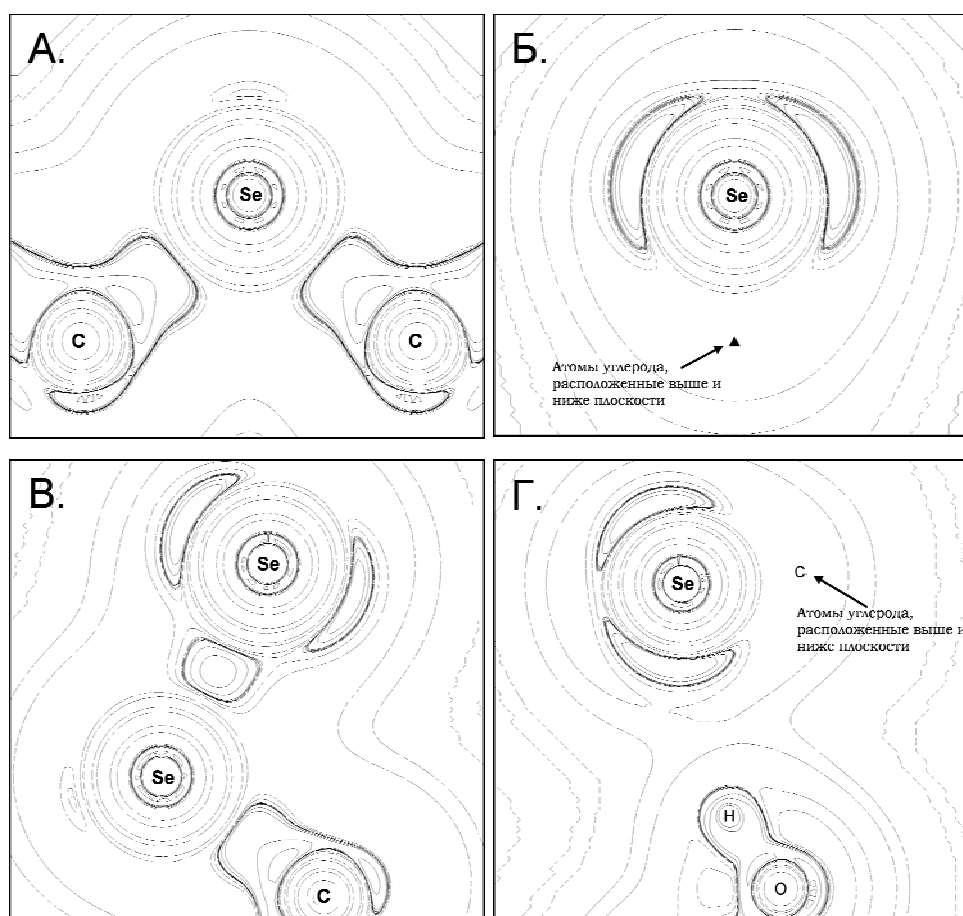


Рис. 2. Распределение лапласиана электронной плотности в плоскости молекулы диметилселенида (А) и перпендикулярно ей (Б), а также в плоскости тяжелых атомов молекулы диметилдиселенида (В) и в плоскости образования водородной связи в комплексе диметилселенида с метанолом (Г). Непрерывные линии – отрицательные значения лапласиана (локальное накопление ЭП), прерывистые линии – положительные значения лапласиана (локальное разрежение ЭП)

меньшим, чем для связывающей¹. В нормальном направлении (в направлении ядра) вторая производная лапласиана для связывающих точек концентрации заряда превышает тангенциальные в несколько раз, а для несвязывающих – в несколько десятков раз.

Распределение точек концентрации заряда валентных оболочек позволяет предположить, что комплексообразование с атомом двухвалентного селена может происходить только в направлениях, перпендикулярных плоскости атома селена с двумя его ближайшими заместителями.

¹ Согласно определению второй производной функции по координатам меньшие значения второй производной означают большее локальное накопление функции в данной точке.

3. Анализ распределения лапласиана электронной плотности в комплексах селеноорганических молекул с метанолом

Распределение лапласиана электронной плотности селеноорганических молекул заметно меняется при переходе к их Н-комплексам. Подробный анализ энергетических, геометрических характеристик и топологии распределения электронной плотности в этих комплексах проведен в работе [16]. Строение обсуждаемых комплексов приведено на рис. 3.

Как и ожидалось, при комплексообразовании с участием атома селена молекула метанола ориентирована к Н-акцептору в направлении, перпендикулярном плоскости молекулы последнего. Энтальпия комплексообразования в целом тем больше по величине, чем большая электронная плотность сосредоточена в несвязывающей точке концентрации заряда изолированной молекулы селенопроизводного (ср. табл. 1 и табл. 2). Большая электронная плотность в несвязывающей точке концентрации заряда валентной оболочки атома азота метилселеноцианата делает его более предпочтительным основным центром в реакциях Н-комплексообразования. По этой причине не удастся локализовать комплексы, в которых протон спиртовой группы был бы ориентирован к атому селена. В комплексе **II-1** спиртовая группа не вступает во взаимодействие с неподеленной парой атома азота. По-видимому, этот комплекс образован за счет электростатического взаимодействия протона с атомом азота, а также водорода метильной группы метилселеноцианата с атомом кислорода метанола. Последний контакт, скорее всего, не является водородной связью в классическом понимании, поскольку расположение спиртовой группы метанола не позволяет ей взаимодействовать с доменом неподеленной пары атома кислорода.

В комплексах **I**, **III-1**, **III-2**, **IV-Перп** и **IV-План** протон спиртовой группы метанола при образовании водородной связи ориентирован к домену неподеленной электронной пары, перпендикулярной плоскости молекулы. Следовательно, эта точка концентрации заряда располагается в пространстве между водородно-связанными атомами, и поэтому становится связывающей. В предыдущих исследованиях [16] было показано, что взаимодействие между метанолом и атомом селена относится к взаимодействиям закрытых оболочек. Оно обусловлено не только электростатическим притяжением между взаимодействующими атомами, но также характеризуется достаточно большой долей переноса заряда. В критической точке связи имеется тенденция к большему оттоку электронной плотности в направлении линии связи по сравнению с ее накоплением, которое наблюдается в направлениях, перпендикулярных линии, связывающей атомы.

Домен связывающей электронной пары водородной связи («бывший» домен несвязывающей электронной пары) радикально по форме не изменяется (см. рис. 2, Г). Точка концентрации заряда в нем несколько удаляется от атома селена в сторону атома водорода (табл. 2), что можно воспринимать как следствие притяжения НЭП к положительно заряженному атому водорода. Для области концентрации заряда вблизи атома азота, более сильно взаимодействующей с ядрами, смещение соответствующей точки при комплексообразовании несколько меньше, чем для атома селена.

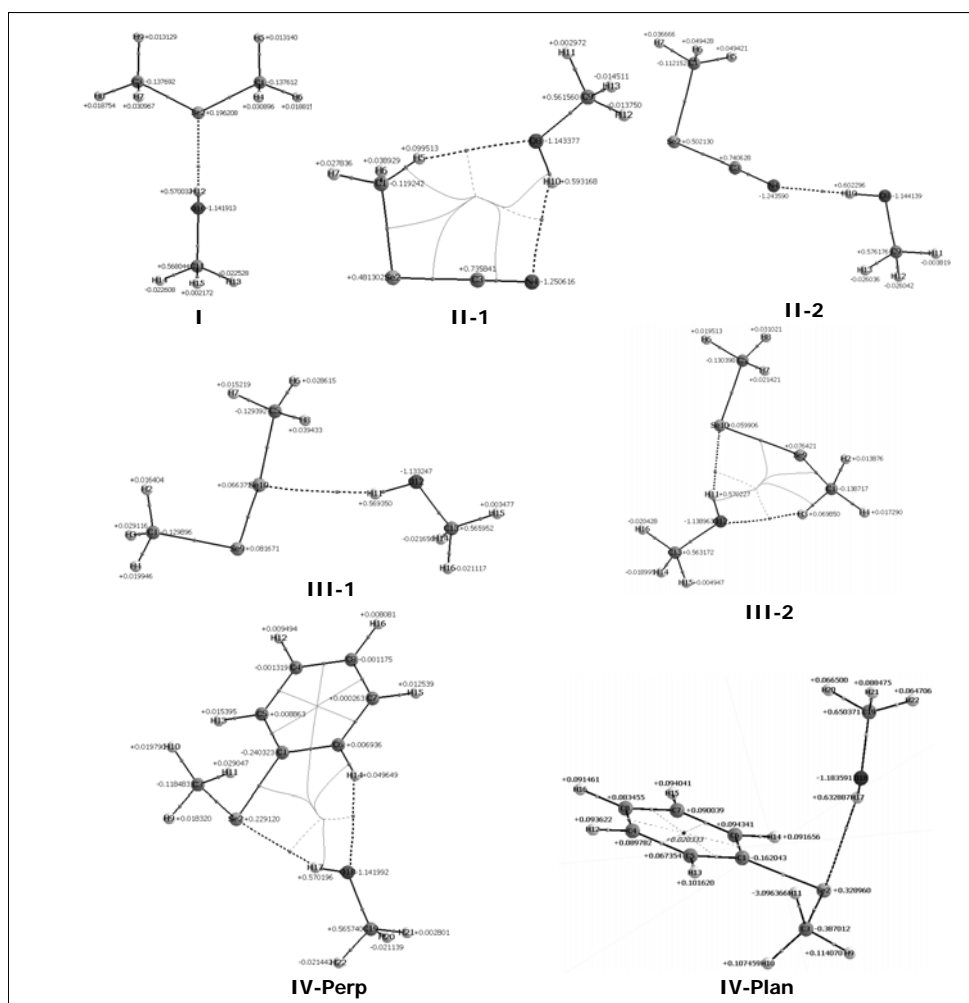


Рис. 3. Структура исследуемых комплексов селеноорганических соединений с метанолом с указанием зарядов на атомах

За исключением комплексов диметилдиселенида, электронная плотность в точке концентрации заряда валентной оболочки («бывшей» НЭП) несколько уменьшается. В целом можно отметить как тенденцию, что уменьшение электронной плотности происходит тем сильнее, чем более прочным является комплекс. Особенно сильно это проявляется на примере «бывшего» несвязывающего домена электронной пары атома азота в метилселеноцианате. При комплексообразовании лапласиан электронной плотности в точке концентрации заряда по абсолютной величине растет (ср. табл. 1 и 2) в случае «бывшей» НЭП атома селена и уменьшается в случае атома азота в качестве акцептора водородной связи. Эти различия достаточно легко объяснимы: в случае атома селена как протоакцептора при образовании водородной связи наблюдается понижение отношения плотности кинетической к потенциальной энергии $\{-G(\mathbf{r})/V(\mathbf{r})\}$ (0.4356 в несвязывающей точке концентрации заряда изолированной молекулы диметилселенида и 0.4328 в комплексе). Иначе говоря, кинетическая энергия электронов, препятствующая связыванию, в комплексе несколько уменьшается

Табл. 2

Характеристики точек концентраций заряда валентной оболочки атома селена, направленных к атому водорода спиртовой группы метанола в комплексах (столбец «компл»), и их изменения при комплексообразовании по сравнению с изолированными молекулами ($\Delta\rho(\mathbf{r})$, Δl , $\Delta(\nabla^2\rho(\mathbf{r}))$)

	$\Delta H_{\text{comp}}^{298}$ [16]	$\rho(\mathbf{r})$, e/Bh ³		l , Bh		$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, e/Bh ⁵	
		компл	$\Delta\rho(\mathbf{r})$	компл	Δl	компл	$\Delta(\nabla^2\rho(\mathbf{r}))$
I	-2.54	0.1363	-0.0002	1.6672	0.0052	-0.1085	-0.0035
II-1	-3.17	0.5604	-0.0048	0.7332	0.0014	-2.9226	0.0705
II-2	-2.81	0.5597	-0.0055	0.7345	0.0027	-2.9198	0.0733
III-1	-1.43	0.1348	0.0005	1.6671	0.0040	-0.0999	-0.0057
III-2	-1.87	0.1350	0.0002	1.6663	0.0040	-0.1019	-0.0042
IV-План	-1.81	0.1334	-0.0002	1.6699	0.0050	-0.0966	-0.0027
IV-Перп	-2.43	0.1366	0.0000	1.6664	0.0055	-0.1101	-0.0044

по сравнению с факторами стабилизации, проявляющимися в понижении их потенциальной энергии. Соотношение $\{-G(\mathbf{r})/V(\mathbf{r})\}$ через локальное выражение теоремы вириала [1, 2] связано с лапласианом электронной плотности: $\frac{1}{4}\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = V\{2\cdot G(\mathbf{r})/V(\mathbf{r}) + 1\}$.

Так как плотность потенциальной энергии всегда отрицательна, уменьшения соотношения $\{-G(\mathbf{r})/V(\mathbf{r})\}$ приводит к понижению значения лапласиана. Причина уменьшения электронной заселенности в точке концентрации заряда валентной оболочки, по-видимому, заключается в переносе заряда на спиртовую группу метанола или отталкивании домена неподеленной пары от электронных оболочек спиртовой группы, внедряющихся в электронную оболочку атома селена. Между тем в случае атома азота в качестве комплексообразующего центра (например, в комплексе **II-2**), напротив, наблюдается повышение значения отношения $\{-G(\mathbf{r})/V(\mathbf{r})\}$. В данном случае стабилизация электронов за счет взаимодействия с ядрами двух фрагментов – метанола и селеноорганического соединения – в домене электронной пары атома азота, в отличие от такового в атоме селена, не превосходит дестабилизирующего эффекта межэлектронного отталкивания.

Превышение сил притяжения в области концентрации заряда валентной оболочки над силами межэлектронного отталкивания приводит к изменению формы домена неподеленной пары, вовлеченной в образование водородной связи, по сравнению с таковой в свободной молекуле селенопроизводного. Домены неподеленной электронной пары имеют чашевидную форму (рис. 4). Форму этих областей можно охарактеризовать значениями кривизны функции лапласиана электронной плотности λ^i в точке концентрации заряда, которые вычисляются как собственные значения матрицы вторых производных лапласиана по координатам. Так как лапласиан является трехмерной функцией координат, то в любой точке пространства мы получаем три значения кривизны функции. При расчете собственных значений матрицы вторых производных (гессиана) преобразованиями координат добиваются того, чтобы все недиагональные элементы матрицы равнялись нулю. Тогда значение кривизны λ^1 (самой большой по абсолютной величине) характеризует распределение лапласиана в направлении

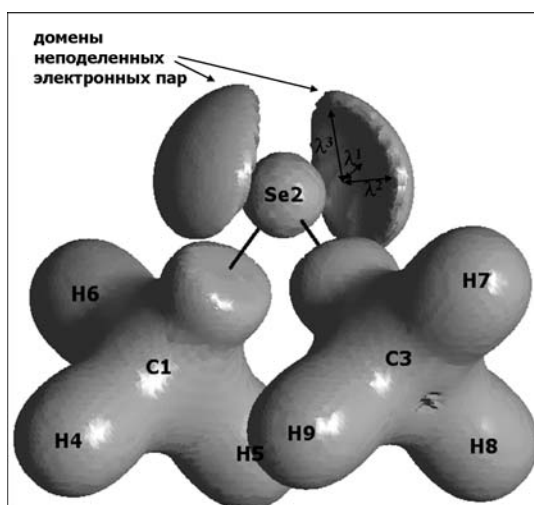


Рис. 4. Поверхность изоплотности лапласиана электронной плотности при $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = 0$ в молекуле диметилселенида

Табл. 3

Собственные значения кривизны функции $\{-\nabla^2 \rho(\mathbf{r})\}$ и их соотношения в несвязывающих точках концентрации заряда валентных оболочек в изолированных молекулах (надстрочная надпись «изол»), а также в неподеленных парах азота и селена, участвующих (C(X)) и не принимающих участия (HC(X)) в H-комплексобразовании (надстрочная надпись «комп»)

		λ^1	λ^2	λ^3	λ^1/λ^3	$\lambda^2/\lambda^3 - 1$
CH ₃ SeCH ₃	HC(Se) ^{изол}	-5.69	-0.20	-0.14	40.91	0.41
	HC(Se) ^{комп}	-5.63	-0.19	-0.13	43.89	0.44
	C(Se) ^{комп}	-5.44	-0.21	-0.15	36.56	0.39
PhSeCH ₃ (План)	HC(Se) ^{изол}	-5.50	-0.19	-0.12	46.90	0.58
	HC(Se) ^{комп}	-5.53	-0.18	-0.11	49.77	0.64
	C(Se) ^{комп}	-5.26	-0.19	-0.13	41.54	0.51
CH ₃ SeCN	HC(N) ^{изол}	-108.01	-8.48	-7.12	15.17	0.19
	C(N) ^{комп}	-106.53	-8.13	-6.81	15.64	0.19

на ядро атома селена (рис. 4). Значения λ^2 и λ^3 описывают, насколько выражена склонность домена неподеленной и связывающей пары «вытягиваться» в направлениях, перпендикулярных линии, связывающей точку концентрации заряда с ближайшим ядром (рис. 4). Большие по абсолютной величине значения кривизны функции свидетельствуют о том, что функция в меньшей степени вытянута в данном направлении. Таким образом, отношение λ^1/λ^3 может свидетельствовать о том, насколько домен вытянут в направлении на ближайшее ядро или ядра (то есть «толщину» домена). Отклонение формы домена от шарообразной характеризуется величиной $\{\lambda^2/\lambda^3 - 1\}$, называемой эллиптичностью [8]. Форма домена тем ближе к шарообразной, чем ближе λ^1/λ^3 к единице и $\{\lambda^2/\lambda^3 - 1\}$ – к нулю.

Величины кривизны функции лапласиана зарядовой плотности приведены в табл. 3. При образовании водородной связи домен «бывшей» неподеленной электронной пары вытягивается вдоль линии связи, что характеризуется уменьшением

Табл. 4

Характеристики точек концентраций заряда валентной оболочки атома селена, не принимающих участия в связывании со спиртовой группой метанола, в комплексах селеноорганических молекул с метанолом (столбец «компл»), а также их изменения при комплексообразовании по сравнению с изолированными молекулами ($\Delta\rho(\mathbf{r})$, Δl , $\Delta(\nabla^2\rho(\mathbf{r}))$)

		$\rho(\mathbf{r})$, e/Bh ³		l , Bh		$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, e/Bh ⁵	
		компл	$\Delta\rho(\mathbf{r})$	компл	Δl	компл	$\Delta(\nabla^2\rho(\mathbf{r}))$
I	HC(Se)	0.1352	-0.0013	1.6622	0.0003	-0.0974	0.0075
II-1	HC1(Se)	0.1347	-0.0006	1.6594	0.0011	-0.0980	0.0022
	HC2(Se)	0.1349	-0.0004	1.6588	0.0005	-0.0985	0.0017
II-2	HC1(Se)	0.1352	-0.0002	1.6583	0.0000	-0.0995	0.0007
III-1	HC(Se)*	0.1343	-0.0006	1.6621	-0.0002	-0.0935	0.0042
III-2	HC1(Se)**	0.1345	0.0002	1.6628	-0.0003	-0.0949	-0.0007
	HC2(Se)***	0.1349	0.0000	1.6621	-0.0002	-0.0978	-0.0001
	HC(Se)*	0.1334	-0.0009	1.6635	0.0004	-0.0884	0.0057
	HC1(Se)***	0.1351	0.0002	1.6621	-0.0002	-0.0985	-0.0008
	HC2(Se)**	0.1345	0.0002	1.6624	-0.0007	-0.0948	-0.0006
IV-план	HC(Se)	0.1334	-0.0003	1.6639	-0.0010	-0.0904	0.0035
IV-перп	HC(Se)	0.1359	-0.0007	1.6607	-0.0002	-0.1004	0.0052

* Точка концентрации заряда атома селена, с которым образована водородная связь.

** Точка концентрации заряда атома селена, находящаяся с той же стороны молекулы диметилселенида, что и метильная группа атома селена, вовлеченного в комплексообразование.

*** Точка концентрации заряда атома селена, находящаяся на противоположной стороне от метильной группы атома селена, вовлеченного в комплексообразование.

величины λ^1 . Перпендикулярно линии, связывающей ядра атомов селена и водорода, происходит небольшое сжатие домена электронной пары (рост λ^2 и λ^3 по величине). При этом домен стремится к более компактной форме, что также характеризуется уменьшением отношения λ^1/λ^3 при переходе от изолированных молекул к комплексу. Величина $\{\lambda^2/\lambda^3 - 1\}$ в точке концентрации заряда также уменьшается. Однако последнее наблюдается не во всех комплексах селенопроизводных. В Н-комплексах метилселеноцианата, в которых в качестве протоноакцептора выступает атом азота, наблюдается уменьшение всех значений кривизны функции $\{-\nabla^2\rho(\mathbf{r})\}$, что свидетельствует о расширении домена неподеленной электронной пары при комплексообразовании по всем трем направлениям.

Другая точка концентрации заряда неподеленной пары, не принимающая непосредственного участия в комплексообразовании, в комплексе также теряет свою электронную плотность (табл. 4). При этом для атома селена в молекуле диметилдиселенида, не принимающего участия в образовании водородной связи в качестве акцептора протона, изменения электронной плотности незначительны. Следовательно, при комплексообразовании наблюдается общий отток электронной плотности из областей накопления электронной плотности валентных оболочек. Сравнивая изменения электронной заселенности в бассейнах атомов

селена [16] и в доменах несвязывающих электронных пар, можно заключить, что они изменяются в разных направлениях. Смещения точки концентрации заряда относительно атома селена весьма незначительны.

Лапласиан электронной плотности в точке концентрации заряда, находящейся на противоположной от водородной связи стороне атома селена, уменьшается, и, следовательно, в данной области более выражена тенденция к истощению электронной плотности по сравнению с изолированной молекулой. Отметим, что возникновение данной тенденции обусловлено ростом сил межэлектронного отталкивания в данной области, не скомпенсированного притяжением к ядрам. Последнее проявляется в росте отношения $\{-G(\mathbf{r})/V(\mathbf{r})\}$, которое для диметилселенида достигает 0.4397 (ср. со значением 0.4356, указанным выше). По этой причине в противоположность домену электронной пары, к которому при образовании водородной связи ориентируется спиртовая группа, несвязывающий домен, оставшийся при комплексообразовании свободным, увеличивается во всех направлениях (уменьшаются все собственные значения λ^i , увеличивается отношение λ^1/λ^3 , указанные в табл. 3) и становится более эллиптическим (растет $\{\lambda^2/\lambda^3 - 1\}$). Однако все изменения данного домена происходят в существенно меньшей степени, чем для домена электронной пары, непосредственно участвующего в образовании водородной связи («бывшей» НЭП).

Связывающие концентрации заряда валентной оболочки, которые в теории ОБЭП (VSEPR) соответствуют связывающим парам, при образовании водородной связи также теряют заряд, причем примерно в несколько раз больше, чем несвязывающие концентрации заряда, соответствующие НЭП. Эти концентрации заряда при образовании Н-связи чаще всего смещаются ближе к атому селена. Следует отметить, что эти максимумы отрицательной величины лапласиана находятся в бассейне атома углерода, а не селена, и поэтому уменьшение их заряда, по-видимому, связано с общим уменьшением электронной заселенности атомов углерода.

5. Выводы

Связывающие домены электронных пар валентной оболочки атома селена, обнаруживаемые при анализе распределения функции $\{-\nabla^2 \rho(\mathbf{r})\}$ в изолированных молекулах, характеризуются большими значениями электронной плотности и большей компактностью, по сравнению с доменами неподеленных пар, занимающими достаточно много пространства в оболочке атома селена. Электронная заселенность в последних во многом определяет прочность межмолекулярного связывания атома селена с метанолом как электроноакцептором. Эффективное связывание с атомом селена имеет место в направлениях, перпендикулярных плоскости, проходящей через ядра атома селена и его ближайших соседей.

При образовании водородной связи, ориентированной к неподеленной электронной паре атома селена, последняя теряет электронную плотность, но приобретает большее по абсолютной величине значение лапласиана. При этом увеличивается ее компактность, приближающая ее по свойствам к связывающим точкам концентрации заряда. Движущей силой данного явления служит уменьшение межэлектронного отталкивания внутри домена неподеленной электрон-

ной пары, вовлеченной в Н-связывание, по сравнению с притяжением к ядрам в комплексе. В свободной несвязывающей точке концентрации заряда в валентной оболочке атома селена при комплексообразовании происходит уменьшение электронной заселенности, уменьшение по абсолютной величине значения лапласиана и увеличение диффузности домена.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (ГК № П1349).

Summary

T.I. Madzhidov, G.A. Chmutova. Topological Analysis of Laplacian of Electron Density in Organoselenium Molecules and Their Complexes with Methanol.

Topology of laplacian of electron density was analyzed according to the quantum theory of atoms in molecules. Some fine features of the electronic structure of organoselenium molecules and their complexes with methanol were revealed. Hydrogen bond formation leads to the regular changes in the characteristics (electron density, laplacian, and domain shape) of nonbonding and bonding electron pairs of the selenium atom in comparison with isolated molecules. These changes are due to the differences in relations of kinetic and potential energy of electrons in charge concentration points.

Key words: quantum theory of atoms in molecules, topological analysis, laplacian of electron density, organoselenium molecules, hydrogen bonds.

Литература

1. *Бейдер Р.* Атомы в молекулах: Квантовая теория. – М.: Мир, 2001. – 532 с.
2. *Popelier P.L.A.* On the full topology of the Laplacian of the electron density // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – V. 197. – P.169–189.
3. *Gillespie R.J.* Improving our understanding of molecular geometry and the VSEPR model through the ligand close-packing model and the analysis of electron density distributions // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – V. 197. – P. 51–69.
4. *Gillespie R.J., Robinson E.R.* Elektronendomänen und das VSEPR-Modell der Molekülgeometrie // *Angewandte Chemie.* – 1996. – V. 108, No 5. – P. 539–560.
5. *Gillespie R.J., Matta C.F.* Teaching the VSEPR model and electron densities // *Chem. Educ. Res. Pract.* – 2001. – V. 2, No 2. – P.73–90.
6. *Gillespie R.J., Matta C.F.* Understanding and Interpreting Molecular Electron Density Distribution // *Res. Sci. Educ.* – 2002. – V. 79, No 9. – P. 1141–1152.
7. *Gillespie R.J., Robinson E.R.* Models of molecular geometry // *Chem. Soc. Rev.* – 2005. – V. 34. – P. 396–407.
8. *Gillespie R.J., Bytheway I., DeWitte R.S., Bader R.F.W.* Trigonal bipyramidal and related molecules of the main group elements: investigation of apparent exceptions to the VSEPR model through the analysis of the Laplacian of the electron density // *Inorg. Chem.* – 1994. – V. 33. – P. 2115–2121.
9. *Gillespie R.J., Hargittai I.* The VSEPR Model of Molecular Geometry. – Boston: Allyn and Bacon, 1991. – 248 с.
10. *Bader R.F.W., Gillespie R.J., MacDougall P.J.* A physical basis for the VSEPR model of molecular geometry // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – V. 110, No 22. – P. 7329–7336.

11. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H B. et al.* Gaussian 03, Revision D.02. – Wallingford CT: Gaussian Inc., 2004.
12. *Pearson J.K., Ban F., Boyd R.J.* An Evaluation of Various Computational Methods for the Treatment of Organoselenium Compounds // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – V. 109. – P. 10373–10379.
13. *Pearson J.K., Boyd R.J.* Effect of Substituents on the GPx-like Activity of Ebselen: Steric versus Electronic // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112. – P. 1013–1017.
14. *Маджидов Т.И., Исмаилова Э.Р., Чмутова Г.А.* Таутомерия пиразолонов-5 и их гетероаналогов в газовой фазе и растворах // *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естествен. науки.* – 2009. – Т. 151, кн. 1. – С. 93–107.
15. *Чмутова Г.А., Исмаилова Э.Р., Маджидов Т.И.* Квантово-химическое исследование структуры и реакционной способности пиразолонов-5, их тио- и селеноаналогов. X. Влияние растворителей на химсдвиги ядер в молекулах 3-метилпиразолона-5 и 1-фенил-3-метилхалькогенопиразолонов-5 и количественные характеристики таутомерного равновесия в последних // *Журн. общ. химии.* – 2009. – Т. 79, Вып. 9. – С. 1562–1572.
16. *Маджидов Т.И., Чмутова Г.А.* Электронная структура селеноорганических соединений и энергетические характеристики Н-комплексов с их участием // *Сб. тез. XII молодежной конф. по органической химии.* – Иваново, 2009. – С. 115–118.
17. *Boys S.F., Bernardi F.* The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors // *Mol. Phys.* – 1970. – V. 19, No 4. – P. 553–566.
18. *Keith T.A.* AIMAll (Version 09.10.24). – 2009 – URL: <http://aim.tkgristmill.com>.

Поступила в редакцию
03.03.10

Маджидов Тимур Исмаилович – аспирант кафедры органической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: madzh.is@rambler.ru

Чмутова Галина Алексеевна – доктор химических наук, профессор кафедры органической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: Galina.Tschmutowa@ksu.ru