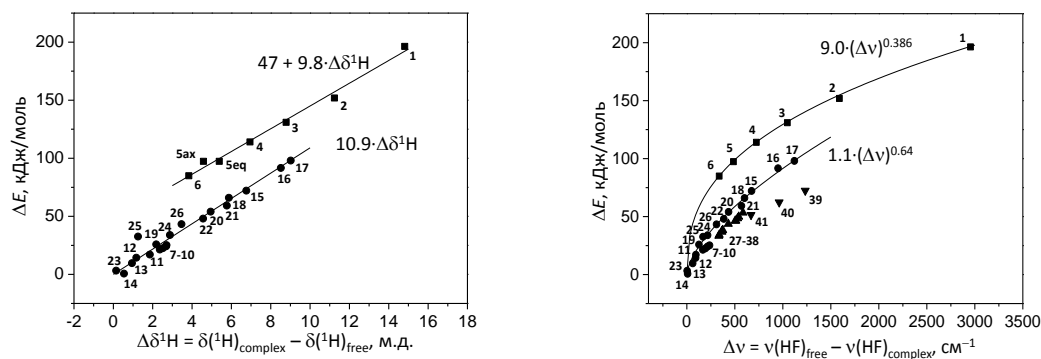


# КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭФФЕКТОВ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ И ПРОЯВЛЕНИЙ АНТИКООПЕРАТИВНОСТИ В КОМПЛЕКСАХ С F...HF СВЯЗЯМИ

С.Ф. Бурейко

Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета

Взаимное влияние водородных связей (Н-связей) в молекулярных системах, образующих множественные связи (неаддитивность) в кластерах ведет к их поляризации и усилению (кооперативность) либо ослаблению (антикооперативность). Большинство теоретических исследований кооперативных эффектов посвящено воде и водным растворам, а также биологически важным системам; эффектам антикооперативности уделяется существенно меньше внимания. На примере расчетов 25 комплексов с участием молекулы HF:  $F^-(HF)_n$  ( $n = 1 - 6$ ),  $RF^-(HF)_n$  ( $R = t\text{-Bu}$ ,  $i\text{-Pr}$ , Et, Me;  $n = 1-3$ );  $XF^-(HF)_n$  ( $X = \text{H}$ , Br, Cl;  $n = 1-2$ ) и  $FF^-(HF)_n$ , в которых при изменении в широких пределах протоноакцепторной основы характер связи меняется от валентной до ван дер Ваальсовой, а энергия от 47 до 0,5 ккал/моль. Впервые для каждой системы получены взаимозависимости величин геометрических параметров, спектроскопических характеристик ИК (частоты  $\nu_{\text{HF}}$  валентных колебаний (на уровне MP2/6-311++G(d,p)) и ЯМР спектров (хим. сдвиги на ядрах водорода  $\delta_{\text{H}}$  и фтора  $\delta_{\text{F}}$  и константы спин-спинового взаимодействия  $^1J_{\text{FH}}$ ,  $^1hJ_{\text{H...F}}$ ,  $^2hJ_{\text{FF}}$  методом V3LYP/pcSseg-2) и энергии комплексообразования для систем, в которых атом или анион фтора участвуют в образовании Н-связи как акцептор протона. Добавление каждого последующего лиганда HF в комплексе с фиксированным основанием приводит к уменьшению энергии связи и соответствующим изменением структурных параметров. Относительные изменения этих величин характеризуют степень ослабления взаимодействия, т.е. антикооперативный эффект. Показано, что неаддитивность взаимодействия наиболее сильно сказывается на изменениях энергии (в изученных сериях комплексов антикооперативность возрастает от 15% до 25 %) и значениях колебательных  $\nu_{\text{HF}}$  частот; геометрические параметры Н-связей менее чувствительны к взаимному влиянию [1]. Антикооперативный эффект заметнее проявляется на длине водородного мостика  $R(F...F)$ , нежели в геометрии донора протона  $r(\text{HF})$ . Полученные данные позволяют изучить для рассмотренных комплексов корреляции Бэдджера-Бауэра [2,3], связывающие величины сдвигов  $\Delta\nu(\text{HF})$  и  $\delta_{\text{H}}$  с энтальпией (энергией) Н-связи.



- [1] S.F. Bureiko, S.Yu. Kucherov, G.S. Denisov, *J. Mol. Struct.*, , **1105** (2016) 246-255.  
 [2] Г.С.Денисов, С.Ф.Бурейко, С.Ю.Кучеров, П.М.Толстой, *Докл. РАН*, **475** (2017) 49-52.  
 [3] Е.Ю. Тупикина, G.S. Denisov, S.M. Melikova, S.Yu. Kucherov, P.M. Tolstoy, *J. Mol. Struct.* **1164** (2018) 129-136.