

УДК 678.01:53

**О РАСЧЕТЕ КОНФОРМАЦИЙ МОЛЕКУЛ И ИХ УПАКОВКИ
В КРИСТАЛЛАХ С ПОМОЩЬЮ СХЕМЫ
АТОМ-АТОМ ПОТЕНЦИАЛОВ**

A. И. Китайгородский

Уже много лет в нашей лаборатории ведутся исследования применимости модели атом-атом потенциалов для расчетов конформаций органических молекул как низкомолекулярных, так и полимеров, энергий решетки и свойств органических кристаллов [1]. Эта модель дает превосходные результаты и обладает большой предсказательной силой: при помощи малого числа эмпирических параметров можно рассчитать огромную структурную информацию.

Большие возможности метода есть, прежде всего, следствие малой чувствительности координат наиболее выгодной структуры к электростатическим взаимодействиям [2]. Видимо, поэтому химические различия между атомами одного сорта в разных структурах не играют роли, и атом-атом потенциалы могут считаться универсальными. Как известно, трехпараметровая кривая хорошо описывает взаимодействие пары атомов, однако при четырех сортах атомов нужно было бы ввести 18 параметров. При таком числе параметров можно получить большую точность совпадения опыта с расчетом, но ценность представляет лишь эмпирическая теория с малым числом параметров.

Вычисления, проводимые до сих пор, показывают, что две эмпирические универсальные константы и один параметр для каждого взаимодействия достаточны для получения хорошего совпадения расчета с опытом. По крайней мере, это относится к кристаллохимическим расчетам.

Используемый нами «универсальный» потенциал представляет собой 6- exp потенциал, в котором каждое взаимодействие характеризуется лишь одним параметром — равновесным расстоянием r_0

$$U = U_{2/3} \left[\frac{1}{Z^6} - \frac{6}{\alpha} e^{\alpha} e^{-\alpha r} \right] / \left[11,4 - \frac{6}{\alpha} e^{1/3 \alpha} \right], \quad (1)$$

где $U_{2/3} = U \left(r = \frac{2}{3} r_0 \right)$ и $Z = r/r_0$.

Важно, что значение этого единственного параметра должно быть выбрано внутри очень небольшого интервала, а именно r_0 должно примерно на 10—15 % превышать соответствующие средние контактные расстояния в кристаллах. Кроме параметра r_0 нужно подобрать лишь две константы, универсальные для всех взаимодействий — $U_{2/3}$ и α . Нами приняты в настоящее время значения $U_{2/3} = 3,5$ ккал/моль и $\alpha = 13,6 \text{ \AA}^{-1}$.

В последнее время интерес к методам расчета с помощью атом-атом потенциалов резко возрос. Атом-атом потенциалы применяются для мно-

гих целей, в том числе для расчета конформаций макромолекул [3]. Ведется подготовка к расчету структуры белка [4].

Для такого расширения метода понадобилось учитывать свободное вращение около одинарных связей, а также водородную связь.

Цель этой работы — показать, что и эти явления непринужденно вписываются в схему атом-атом потенциалов, так как схема является хотя и резко упрощенным, но все же представлением, возможность которого следует из адиабатического преобразования уравнения квантовой механики.

Нам кажется крайне непоследовательными попытки разбивки молекулы на атомы и на электронные связи, как это делалось в множестве работ [5].

Считается, что необходимость особого учета энергии свободного вращения в терминах электронов связи следует из малого значения барьера вращения у этана, вычисляемого с помощью обычных атом-атом потенциалов водорода. Для исправления ситуации, однако, вполне достаточно ввести разумное предположение (независимо подтверждаемое опытом органической кристаллохимии) [6] о зависимости равновесного радиуса одновалентного атома от угла с валентной связью. Полагая r_0 равным a и a/ϵ , соответственно вдоль и поперек связи, мы рассчитали энергию взаимодействия атомов водорода молекулы этана по нашей формуле б-экспоненциала, в которую внесено лишь одно дополнение: равновесный радиус r_0 положен равным

$$r_0 = \frac{a}{2} \left[(\epsilon \sin^2 \psi_1 + \cos^2 \psi_1)^{-1/2} + (\epsilon \sin^2 \psi_2 + \cos^2 \psi_2)^{-1/2} \right], \quad (2)$$

где ψ_1 и ψ_2 — углы межатомного вектора со связями. В формуле (2) появился один новый параметр. Для $\epsilon = 0,82$ получено опытное значение барьера, равное 3 ккал/моль.

Вполне достаточно ввести такую эллиптичность для одновалентных атомов, а взаимодействия атомов углерода, по-прежнему, считать центральными.

Что касается водородной связи, то включение ее целесообразно произвести следующим образом. Все атомные взаимодействия рассчитываются по прежним формулам за исключением лишь взаимодействия атома водорода, связанного с атомом кислорода (или азота) водородной связью. Для этой пары атомов вводится потенциал с двумя минимумами. На далеком расстоянии взаимодействие дисперсионное; при сближении атомов наблюдается минимум «обычного» взаимодействия. При дальнейшем сближении, переходя через небольшой барьер, атомы попадают во второй минимум — минимум водородной связи.

Если не ставить задачу изучения формы потенциала водородной связи, то его выражение можно ввести в общую формулу, обрывав кривую обычного ван-дер-ваальсового потенциала для атомов О и Н в некоторой точке g левее минимума. Потенциальную яму для водородной связи можно взять в виде параболы, а в точке g произвести стыковку кривых. Таким образом, для водородной связи предлагается использовать потенциал $U_{\text{O...H}}$, согласно (1), для $r_g < r < r_\infty$

$$U_{\text{O...H}} = U_0 + a(r - r_{\text{O...H}})^2 \quad \text{для } 0 < r < r_g \quad (3)$$

Для U_0 и $r_{\text{O...H}}$ можно взять соответствующие литературные данные, например $U_0 = 3 \text{ ккал/моль}$ и $r_{\text{O...H}} = 1,6 \text{ \AA}$; величина $a = (U_g - U_0) / (r_g - r_0)^2$. Параметром предлагаемой кривой является координата стыковки кривых r_g . Эта величина определяет и значение U_g , а следовательно, высоту и координату барьера, разделяющего два минимума кривой потенциала атомов кислорода и водорода.

Представляется несомненным, что произвольная форма потенциала мало скажется на результатах подсчета оптимальных конформаций или

упаковок молекул. Разумеется, если когда-либо встанет задача исследования детальной формы потенциала водородной связи, то можно будет выбрать кривую с двумя-тремя свободными параметрами.

Очень удачным для нашей модели обстоятельством является то, что зависимость энергии водородной связи от угла $O-H-O$ возникает автоматически; отклонение этого угла от 180° при сохранении расстояний $O-H$ и $H-O$ ведет к резкому увеличению энергии за счет отталкивания атомов кислорода. Так, пользуясь нашим универсальным потенциалом и значением $1,46 \text{ \AA}$ для равновесного радиуса кислорода, мы получим энергии $0,05 \text{ ккал/моль}$ для угла 160° и $0,15 \text{ ккал/моль}$ для угла 140° , а для углов $100-120^\circ$ эта цифра перевалит за 1 ккал/моль . В этом расчете учитывается лишь стерическое взаимодействие атомов кислорода. Реальные потери могут быть и больше.

Таким образом, целесообразно проводить расчеты конформаций и упаковок с помощью потенциала невалентных взаимодействий в виде

$$U = \Sigma_1 + \Sigma_2 + \Sigma_3,$$

где Σ_1 — сумма взаимодействий атомов O и H , а также N и H , связанных водородной связью (формула (3), наилучшее значение параметра a еще надлежит установить); Σ_2 — сумма взаимодействий одновалентных атомов, рассчитанная по формуле (1) с подстановкой r_0 из (2); Σ_3 — сумма остальных взаимодействий, вычисляемая по формуле (1).

Выводы

Показана универсальность схемы атом-атом потенциалов для расчета энергии невалентных взаимодействий. Предлагается учитывать энергию водородной связи парным потенциалом взаимодействия. Для случая поворотной изомерии предлагается вводить зависимость потенциала от угла радиуса-вектора с направлением валентной связи.

Институт элементоорганических соединений

Поступила в редакцию

15 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Китайгородский, Tetrahedron, 9, 483, 1960; 14, 230, 1961; А. И. Китайгородский, К. В. Мирская, Кристаллография, 9, 174, 1964; А. И. Китайгородский, Acta crystallogr., 18, 585, 1965; А. И. Китайгородский, J. Chem. Phys., 63, 9, 1966; В. Г. Дашевский, Ю. Т. Стручков, З. А. Акопян, Ж. структ. химии, 7, 594, 1966.
2. А. И. Китайгородский, К. В. Мирская, Кристаллография, 9, 634, 1964; 10, 162, 1965.
3. G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, J. Polymer Sci., 58, 1191, 1962; P. De Santis, E. Giglio, A. M. Liquori, A. Ripamonti, Nuovo cimento, 26, 616, 1962; J. Polymer Sci., A1, 1383, 1963; M. Iwasaki, J. Polymer Sci., A1, 1099, 1963.
4. P. De Santis, E. Giglio, A. M. Liquori, A. Ripamonti, Nature, 206, 456, 1965; C. Ramakrishnan, G. N. Ramachandran, Biophys. J., 5, 909, 1965; S. I. Leach, G. Nemethy, H. A. Scheraga, J. Biopolymers, 4, 887, 1965.
5. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, изд-во «Наука», 1964.
6. Т. Л. Хоцянова, А. И. Китайгородский, Ю. Т. Стручков, Ж. физ. химии, 27, 781, 1341, 1953; A. Tulinsky, J. G. White, Acta crystallogr., 11, 7, 1958; G. Gafner, F. H. Herbststein, Acta crystallogr., 13, 702, 1960; И. Н. Стрельцова, Ю. Т. Стручков, Ж. структ. химии, 2, 312, 1961; И. Н. Стрельцова, Ю. Т. Стручков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 250.

ABOUT CALCULATION OF CONFORMATION AND PACKING OF MOLECULES IN CRYSTALS BY MEANS OF ATOM-ATOM POTENTIALS

A. I. Kitaygorodskii

Summary

Rules for calculation of interaction energies and conformation of molecules by means of atom-atom potentials for the general case of rotatory isomerism and hydrogen bond are given.