

ГАЛОГЕННЫЕ И КОВАЛЕНТНЫЕ СВЯЗИ ЙОДА В КРИСТАЛЛАХ: КРИТЕРИИ, ПРИЗНАКИ, ПРИРОДА РАЗНООБРАЗИЯ

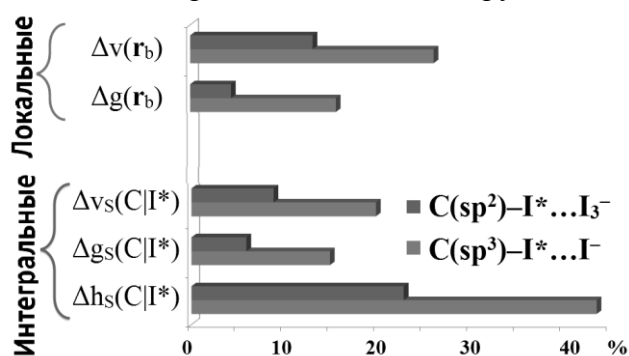
Барташевич Е.В.^а, Цирельсон В.Г.^б

^аЮжно-Уральский государственный университет (НИУ), Челябинск, Россия

^бРоссийский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия

Установление природы трехмерной организации кристаллов и наноразмерных молекулярных систем предполагает выявление устойчивых признаков нековалентного связывания и разработку на их основе надежных критериев прогнозирования новых структур и свойств материалов с требуемыми свойствами. Для галогенсодержащих соединений основой структурообразующих взаимодействий являются галогенные связи – нековалентные взаимодействия, в которых ковалентно связанный атом галогена выступает акцептором электронной плотности (ЭП).

Подчеркнем что стремительный рост интереса к галогенным связям, чем-то напоминающий бум исследований, посвященных в свое время Н-связям, принципиально отличается возможностью выхода на новый уровень систематизации нековалентных взаимодействий. Если в случае Н-связей в центре внимания находится лишь один акцептор – атом водорода, обуславливающий особенности нековалентных взаимодействий, то в случае галогенных связей открывается возможность установить спектр свойств и их изменений, вызванных периодичностью в подгруппе галогенов.



Однако открывшаяся возможность проверить общность закономерностей в поведении локальных плотностей потенциальной $g(r_b)$ или кинетической $v(r_b)$ энергии электронов для нековалентных взаимодействий в ряду, включающем разные галогены, к сожалению, не показала универсальности дескрипторов, основанных на свойствах критических точек ЭП. Поэтому современный этап разработки надежного подхода к поиску критериев

галогенного связывания характеризуется расширением набора методов трактовки результатов квантово-химического моделирования. Популярен, в частности, такой критерий, как σ -дырка – область истощения молекулярного электростатического потенциала (ЭСП) на изоповерхности атома галогена вследствие его анизотропии (Полицер с соавт.). Этот яркий навигатор высвечивает направление атаки нуклеофилов в изолированных молекулах. Однако комбинация методов количественного анализа взаимосвязи структура – свойство и детализация особенностей распределения ЭСП в кристаллах выявила границы применимости этого инструмента. Например, нами обнаружено, что в кристаллах халькогеназоло(ино)хинолиниевых олигоиодидов анизотропия ЭСП перестает быть информативной и даже качественно не воспроизводит способность соединений этого ряда к образованию галогенных связей с йодом.

Мы провели анализ структурных закономерностей в кристаллах халькогеназоло(ино)хинолиниевых олигоиодидов и выявили факторы, ответственные за способность йодзамещенных гетероциклов формировать галогенные связи «йод – йод». К таким факторам относятся интегральные значения плотностей потенциальной, кинетической и полной электронной энергий, интегрированные по площади межатомной поверхности $(C|I)$, разделяющей ковалентно связанные атомы С и I. Более прочное ковалентное связывание С–I отражает большую предрасположенность атома йода, как акцептора ЭП, формировать галогенную связь $C-I^* \dots I_x^-$, $x=1, 3$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты 16-03-00057а и 14-03-00961.