

8. Yury V. Vishnevskiy and Yuriy A. Zhabanov. // Journal of Physics: Conference Series 633 (2015) 012076
9. Н.И. Гиричева, М.С. Федоров, К.Е. Шпилевая, С.А. Сырбу, О.Ю. Дицина // Журнал Структурной Химии, 2017, Том 58, № 1, с.15-22.
10. Simon S., Duran M., Dannenberg J.J. // J. Chem. Phys., 1996, 105, P. 11024 – 11031.
11. Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F. // Chem. Rev., 1988, 88, P. 899 – 926.

УДК 541.27

ПРИНЦИПЫ КЛАССИФИКАЦИИ НЕКОВАЛЕНТНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ С ДОМИНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ
КОМПОНЕНТОЙ: ГАЛОГЕННЫЕ, ХАЛЬКОГЕННЫЕ, ПНИКТОГЕННЫЕ, ТЕТРЕЛЬНЫЕ
СВЯЗИ

Барташевич Е.В.¹, Цирельсон В.Г.²

¹ Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет), Челябинск

² Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва

Сравнительно недавно углубленные представления о роли электростатической компоненты межатомных взаимодействий привели к формированию классификации химических связей по сорту атома, являющегося акцептором электронной плотности в паре атомов, связанных нековалентным взаимодействием. Номенклатура таких нековалентных взаимодействий предложена недавно [1]. Как результат, стали развиваться систематически и закреплены номенклатурой IUPAC представления о галогенных связях [2], халькогенных связях [3], пниктогенных связях [4]. Рачет число публикаций, посвященных тетрельным связям [5]. Механизм формирования таких специфических взаимодействий имеет преимущественно электростатическую природу [6], а средством описания и визуализации выступает « σ -дырка» – область повышенных значений электростатического потенциала и пониженного экранирования ядра на некотором расстоянии от него.

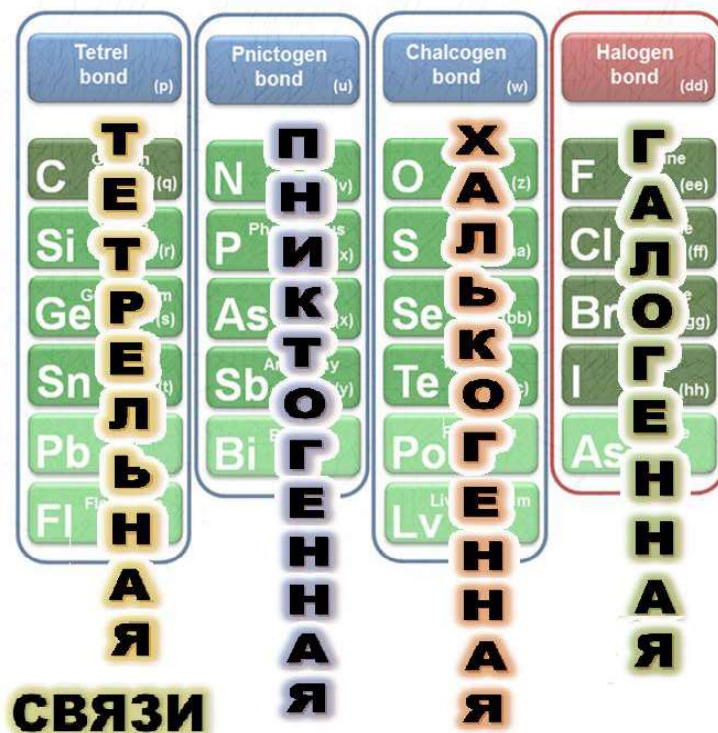


Рисунок 1. Номенклатура типов нековалентных взаимодействий. Приводится из [1] с доработкой

На сегодняшний день нет универсальных количественных моделей и подходящих для их разработки структурных и электронных дескрипторов, которые бы продуктивно описывали разные виды нековалентных взаимодействий в кристаллах, формируемых элементами разного сорта [7]. Понимание природы химических связей на уровне представлений об электронной плотности и количественные модели описания свойств и закономерности не только в рядах, но и в периодах Периодической Таблицы, сегодня особенно актуальны и требуют решения.

Можно утверждать, что за каждым сортом нековалентных взаимодействий стоят ряды соединений, обладающие физико-химическими свойствами, определяющими функциональность материалов на их основе. Например, пниктогенные связи, N...X, формирующиеся между соседними нитрогруппами, обеспечивают плотнейшую упаковку высокоэлектроотрицательных фрагментов и, соответственно, высокоэнергетические свойства материалов [8]. Катион-радикальные соединения с халькогенными связями S...X, зачастую известны проводящими свойствами, которые формируются благодаря выстраиванию в кристаллах цепей и слоев. Галогенные связи часто выполняют вспомогательную структурообразующую функцию при формировании молекулярных цепочек, обеспечивая эластические свойства кристаллов. Поэтому исследование характеристик нековалентных взаимодействий с позиции в контексте их новой классификации, задаваемой специфическими свойствами атома, выступающего в паре акцептором электронной плотности, набирает силу в мировом сообществе химиков, материаловедов и кристаллографов. Этот путь открывает новые перспективы для развития инженерии кристаллов с управляемыми физико-химическими свойствами.

Другим важным аспектом современного состояния исследований свойств связей в комплексах и кристаллах стало развитие новых инструментов идентификации нековалентных взаимодействий. Подходы квантовой теории атомов в молекулах и кристаллах [9], которые на данном этапе хорошо изучены, позволяют идентифицировать

связанные атомы по наличию связевого пути и соответствующей седловой критической точки в электронной плотности. В то же время, другой, сравнительно новый подход NCI [10], в основе которого лежат анализ распределения приведенного градиента электронной плотности и функция $\text{sign}[\lambda_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})$, призванная классифицировать нековалентные взаимодействия, все еще требует выяснения границ его применимости и, возможно, дальнейшее развитие метода. Развитие разных подходов, использующих функции распределения электронной плотности и её градиента, уместно рассматривать как перспективное направление исследования и систематизации свойств пниктогенных, халькогенных, галогенных и тетрельных связей.

Исследования выполнены с использованием суперкомпьютерных ресурсов ЮУрГУ [11]. Работа поддержана РФФИ, грант 16-03-00057а и грант 17-03-00406.

1. G.Cavallo, P.Metrangolo, T.Pilati, G.Resnati, G.Terraneo // *Cryst. Growth Des.* 2014, 14, p. 2697.
2. G.R. Desiraju, P.S. Ho, L. Kloo, A.C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P.A. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen // *Pure Appl. Chem.* 2013. 85(8), p. 1711.
3. A.Beckett, C.Gimeno, I.Haiduc, M.Arca, V.Lippolis. *Handbook of Chalcogen Chemistry: New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium.* 2013. 475 p.
4. Q. Li, R. Li, X. Liu, Z. Zhou, W. Li, J. Cheng // *Chem.Phys. Chem.* 2012, 13(5), p. 1205.
5. D. Mani, E. Arunan // *J. Phys. Chem. A*, 2014; A.Bauza, T.J. Mooibroek, A.Frontera // *Chem.Rec.* 2016, 16, p. 473.
6. P. Politzer, J.S. Murray // *Chem.Phys.Chem* 2013, 14, p. 278.
7. M.A. Spackman. *Cryst // Growth Design.* 2015, 15, 11, p.5624.
8. T.M. Klapotke, B.Krumm, R. Moll, S.F. Rest, Y.V.Vishnevskiy, C. Reuter, H.-G. Stammler, N.W. Mitzel// *Chem. Eur. J.* 2014, 20, p. 12962.
9. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир. 2001. 532 с.
10. E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sanchez, J. Contreras-Garcia, A.J. Cohen, W. Yang // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. 132, p. 6498.
11. Kostenetskiy P.S., Safonov A.Y. SUSU Supercomputer Resources // *Proceedings of the 10th Annual International Scientific Conference on Parallel Computing Technologies (PCT 2016).* Arkhangelsk, 2016, p. 561.