

# КЛАССИФИКАЦИЯ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ – ПРИНЦИП ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО САЙТА

Барташевич Е.В.<sup>а</sup>, Цирельсон В.Г.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Южно-Уральский государственный университет (НИУ), Челябинск, Россия,

[bartashevichev@susu.ru](mailto:bartashevichev@susu.ru)

<sup>б</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия

Интерес к множественным нековалентным взаимодействиям в кристаллах, классификации и влиянию их организации на физико-химические свойства кристаллических материалов в наши дни бьет рекорды. Созрела и укореняется терминология, лежащая в основе классификации нековалентных взаимодействий с выраженной электростатической компонентой; она опирается на сорт атома, электрофильный сайт которого формирует направленное взаимодействие с нуклеофильными фрагментами. Зная сорт такого нековалентного взаимодействия, можно выявлять и характеризовать особенности галогенных, пниктогенных, халькогенных или тетрельных связей. Поэтому разработка и верификация надежных критериев типа нековалентного связывания в кристаллах, в особенности, в условиях множественных и разнообразных атомных взаимодействий, важна.

При сложной и не всегда предсказуемой взаимной ориентации молекул в кристаллах возникает риск не разобраться, какая именно связь играет ключевую структурообразующую роль. В халькогенгалогенидах, например, часто необходимо понять, с какой связью мы имеем дело: бифуркатной галогенной или сочетанием галогенной и халькогенной связей? Поэтому разработка критериев, позволяющих давать простую и

однозначную сортировку типов нековалентных взаимодействий, чрезвычайно важна.

В последние годы механизм формирования специфических нековалентных взаимодействий, а также их визуализация, опираются на понятия «σ-дырка» или «π-дырка» – областей повышенных значений электростатического потенциала (ЭСП) в разделенных молекулах, формирующихся на продолжении ковалентной связи атома и вне плоскости молекулы и влекущие в данном направлении пониженное экранирование ядра электронной плотностью. Однако анализ свойств таких «дырок» в кристаллах, где взаимодействия атомов уже состоялись, не дает такой же яркой и наглядный критерий, каким он известен в модели изолированных молекул.

В качестве альтернативного классифицирующего признака предлагается критерий на основе суперпозиции границ атомных бассейнов в электронной плотности (ЭП) и ЭСП. Такой подход позволяет однозначно определить, какой из двух взаимодействующих атомов является акцептором ЭП и, соответственно, предоставляет свой электрофильный сайт для участия в парном взаимодействии. Связь будет отнесена к галогенной, если акцептор электронов – галоген, к халькогенной, если акцептор – халькоген, к пниктогенной, если акцептор – пниктоген и т.д. Наглядное представление об этом подходе можно получить, анализируя изменение величин ЭП и ЭСП вдоль линии, соединяющей пары взаимодействующих атомов. В докладе мы продемонстрируем информативность этого критерия на примере моделей, полученных с помощью квантово-химических методов для молекулярных органических кристаллов с галогенными, пниктогенными, халькогенными и тетрельными связями.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты 17-03-00961 и 16-03-0057.

