ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 11, с. 1611–1619

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.144

ПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ ТЕТРЕЛЬНЫХ СВЯЗЕЙ В КОМПЛЕКСАХ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ С АММИАКОМ И ГАЛОГЕНИД-АНИОНАМИ

© 2023 г. Е. В. Барташевич[a], С. Э. Мухитдинова[a,*], И. В. Клюев[a], В. Г. Цирельсон[a,b]

[a]*Южно-Уральский государственный университет, 454080 Челябинск, Россия*

[b]*Химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Россия*

**e-mail: muhitdinova.s.e@gmail.com*

Поступила в редакцию 02.02.2023 г.
После доработки 13.04.2023 г.
Принята к публикации 29.05.2023 г.

Изучены электронные свойства слабых и сильных тетрельных связей (TtB), формируемых элементами подгруппы углерода Tt = C, Si, Ge, Sn, Pb, предоставляющими для нековалентных взаимодействий свою субатомную электрофильную область. На примере обширной выборки молекулярных комплексов, образованных галогенид-анионами или молекулой аммиака с тетраэдрическими молекулами, получены обобщенные количественные модели для оценки энергии тетрельных связей. Показано, что смена нуклеофильного фрагмента в комплексах приводит к различным трендам для зависимостей энергии взаимодействия от электронной характеристики связи. Минимум электростатического потенциала на линии тетрельной связи, оказался наиболее универсальным фактором, подходящим для количественного сравнения как слабых, так и сравнительно сильных связей в рамках единой параметрической модели.

Ключевые слова: тетрельная связь, электронная плотность, электростатический потенциал, потенциал, действующий на электрон в молекуле

DOI: 10.31857/S0044453723110043, **EDN:** KWPBDF

Классификация нековалентных взаимодействий, согласно которой ковалентно связанный атом 14–17 подгруппы Периодической таблицы Менделеева предоставляет свой пространственно ориентированный электрофильный сайт для связывания, дает название типу нековалентной связи, широко используется в химии. Под электрофильным сайтом понимают выраженные области повышенных значений электростатического потенциала, называемые σ-дыркой или π-дыркой, которые возникают вследствие анизотропии распределения электронной плотности в валентной оболочке ковалентно-связанного атома. Отчасти поэтому, такие нековалентные связи называют “движимыми электростатикой” [1]. В соответствии с определениями IUPAC, нековалентные связи получили следующие имена: *галогенная связь* – Hal – атом 17 группы Периодической таблицы Д.И. Менделеева предоставляет свой *электрофильный сайт* для нековалентного связывания; *халькогенная связь* – ChB – атом 16 группы; *пниктогенная связь* – PnB – атом 15 группы; *тетрельная связь* – TtB – атом 14 группы. Ясно, что для разработки определения IUPAC для тетрельной связи требуются дополнительные к имеющимся критерии идентификации этих нековалентных взаимодействий, поскольку они, как правило, слабее, чем галогенные, халькогенные и пниктогенные связи. Кроме того, назрела необходимость категоризации сильных нековалентных взаимодействий карбонильного атома углерода в переходных состояниях и интермедиатах, как специфического случая тетрельных связей, обладающих характерными признаками. Поэтому вопросы установления новых признаков и критериев тетрельных связей актуальны именно на уровне учета особенностей распределения электронной плотности и ее свойств. Актуальность формулировки определения тетрельной связи обоснована тем, что классификация нековалентных связей на галогенные, халькогенные и пниктогенные и др. опирается на уже разработанные методы и критерии их идентификации [2].

Тетрельные связи (TtB), в которых атомы C, Si, Ge, Sn, Pb предоставляют свой электрофильный сайт для формирования нековалентных связей, интенсивно исследуются, как экспериментально, так и теоретически [3]. В обзоре [4] отмечены особенности TtB, заключающиеся в том, что на тетрельном атоме распределение элек-

тронной плотности достаточно изотропно, в особенности, если отсутствуют неподеленные пары электронов. Атом углерода стоит особняком, так как остальные атомы подгруппы проявляют склонность к увеличению валентности выше 4. В то же время, они могут участвовать в формировании более сильных TtB, чем углерод, из-за большей поляризуемости. На основе вычислительного эксперимента показано [5], что сила TtB увеличивается в ряду C < Si < Ge, а перераспределение электронной плотности при образовании TtB такое же, как и при формировании переходного комплекса в реакциях. Анализ данных CSD для TtB, образованных атомом C(sp^3), показывает [6], что с атомом C(sp^3) связаны, как правило, катионные (аммоний, сульфоний) и нейтральные (F и NO_2) заместители. Подтверждена линейная направленность R–C···B взаимодействий, как важная характеристика TtB. В целом, способность формировать тетрельные связи рассматривается как инструмент дизайна кристаллов.

Имеются исследования TtB, формируемых атомами более тяжелыми, чем углерод. Однако наблюдается большой недостаток экспериментальных данных о взаимодействиях Ge и Sn с нуклеофилами [7], несмотря на то, что анализ базы CSD показывает, что сокращенные контакты между Ge или Sn и атомами, содержащими неподеленные пары, довольно распространены и могут определять конформации и упаковку элементорганических кристаллов. Вероятность образования TtB с крупными нуклеофилами выше для более тяжелых тетрелов, что было показано расчетными методами для молекулярных комплексов [8]. Стерические эффекты, которые препятствуют связыванию, могут быть компенсированы увеличением размера атома тетрела, добавлением электроноакцепторных заместителей или более сильными нуклеофилами, такими как анионы. Показано, что энергии TtB достигают 10 ккал/моль для пары нейтральных молекул без электроноакцепторных заместителей. Добавление заместителя CF_3 увеличивает энергию, а для анионного основания она достигает 54 ккал/моль [8].

Показано [9], что молекулы X_2TtO, где X = H, F, Cl, Br, CH_3; Tt = C, Si, Ge, Sn, могут служить хорошими адсорбентами CO_2 благодаря образованию сильных TtB. Большинство комплексов с CO_2 стабилизируется комбинацией взаимодействий C···O и O···Tt, а энергия взаимодействия возрастает в ряду C < Ge < Sn < Si. Исходя из этих данных, актуально более тщательное исследование образования TtB на основе Si для создания эффективных сорбентов.

Результаты разностороннего исследования энергии, геометрии связывания и особенностей электронных характеристик TtB, образованных тяжелыми атомами Sn и Pb, обобщены в работе [10]. В работах [11–13] обсуждаются вопросы стабилизации комплексов, образованных за счет σ- и π-дырочных взаимодействий, в том числе для задач специфического анионного связывания. Газофазные комплексы активно исследуются с точки зрения их реакционной способности, например, в реакциях S_{N2} [14]. Также показано, что группа SnF_3 обладает способностью к образованию сильных связей с анионами (50 ккал/моль), и они пригодны для извлечения полютантов из водных сред и связывания целевых анионов. Случаи специфического связывания с участием олова S···Sn также рассмотрены на основе данных о структурах рецептора из Protein data bank с последующим докингом оловоорганических соединений в полости рецептора [15]. Обнаружено, что происходит образование S···Sn-тетрельной связи, усиленной CH···π-взаимодействием, что способствует активации рецептора пероксисомным пролифератором, что инициирует дальнейшую экспрессию генов.

В квантово-топологической теории химической связи QTAIM [16] топологический атом определяется как область электронной плотности пространства Ω вокруг ядра, окруженная поверхностью $S(\Omega, \mathbf{r}_s)$. В каждой точке поверхности выполняется условие нулевого потока $\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0, \forall \mathbf{r} \in S(\Omega, \mathbf{r}_s)$, $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ – единичный вектор нормали к межатомной поверхности, направленный наружу. Седловая критическая точка (3, –1) в электронной плотности есть критическая точка связи (*bcp*). Соответствующий путь связи, образованный двумя градиентными линиями, исходящими из этой *bcp* и заканчивающимися на двух соседних атомах, может рассматриваться как индикатор того, что эти атомы (топологически) связаны друг с другом [17–19]. Однако отсутствие пути связи между любыми двумя атомами не обязательно означает, что соответствующее межатомное взаимодействие отсутствует. Кроме того, существует ряд явлений, таких как межатомный перенос заряда, совместное использование электронов и обменные эффекты, которые четко не представлены в терминах ρ-атомов.

Тем не менее, идея использовать локальные характеристики электронной плотности $P(r_{bcp})$ в критических точках связи при анализе свойств химического связывания высказана в ряде работ [20–22]. Так, для оценки энергии водородных связей (E_{HB}) были предложены однофакторные уравнения, например, $E_{HB} - P(\mathbf{r}_{bcp})$, где в качестве $P(\mathbf{r}_{bcp})$ выступает плотность потенциальной $v(\mathbf{r}_{bcp})$ или кинетической $g(\mathbf{r}_{bcp})$ энергии [20–24]. Эта идея развита и для других нековалентных взаимодействий [25–28]. Электростатический потенциал в bcp также использовался в качестве переменной при построении модели корреляций [29, 30].

Найдено [2], что основополагающие принципы для сортировки нековалентных связей в выборке приводят к преобладанию одних факторов над другими. Выбор однофакторных моделей зависит от расположения и вида атома, предоставляющего нуклеофильный сайт для нековалентного взаимодействия. В то же время, положение/вид нуклеофильного атома влияет на характер линейной зависимости. Поэтому при оценке энергии связи из параметрического уравнения и составлении прогноза важен выбор правильных параметров модели.

Понимание природы тетрельных связей и других нековалентных взаимодействий с участием атомов подгруппы углерода и количественные модели для оценки их влияния на структурную организацию и свойства многокомпонентных систем особенно важны как фундаментальный этап разработки новых функциональных материалов, востребованных в индустрии наносистем и наноматериалов. Наше исследование ставит целью разработку количественной модели для оценки энергии тетрельных связей в комплексах галогенид-анионов Hal = F^-, Cl^-, Br^- с электронейтральными тетраэдрическими молекулами Y–TtX_3, Tt = C, Si, Ge, Sn, Pb; X = Cl, Br, CH_3; Y = = Hal, CH_3, CN, NH_2, NO_2. В этих комплексах галогенид-анион выступает в качестве нуклеофильной частицы, а атом Tt тетраэдрической молекулы Y–TtX_3 предоставляет свою электрофильную область для нековалентного связывания.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Оптимизированная геометрия комплексов была получена в программном комплексе FireFly (v. 8.2.0) [31]. Использовали функционал PBE0 [32] с базисным набором Jorge-DZP-DKH [33]. Градиент сходимости был равен 0.9×10^{-6}. Оптимизированные структуры были проверены на отсутствие мнимых частот. Выбор базисного набора обусловлен ранее полученными результатами в задачах по изучению тетрельных связей [34].

Энергия взаимодействия молекул в комплексе, E_{int}, была рассчитана как разница полной энергии комплекса E_{AB} и суммы энергий отдельных составляющих его компонентов с коррекцией ошибки суперпозиции базисного набора: $E_{int} = E_{AB} - (E_A + E_B) + E_{BSSE}$.

Вдоль рассматриваемых тетрельных связей Tt···Hal^-, Hal = F^-, Cl^-, Br^- и Tt···NH_3 были проанализированы распределения следующих функций $P(\mathbf{r})$: электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, электростатического потенциала, $v_{es}(\mathbf{r})$, полного статического потенциала, действующего на электрон в молекуле, $v_{st}(\mathbf{r})$, плотности кинетической энергии электронов $g(\mathbf{r})$. Все функции были вычислены в программе Multiwfn [35]. Для расчета $v_{st}(\mathbf{r})$ использовалось уравнение обменно-корреляционной плотности в рамках приближения Мюллера [36]. Строились одномерные распределения перечисленных функций вдоль линии тетрельной связи, соединяющей атомы Tt···Hal^- или Tt···N. Поиск корреляционных зависимостей линейного характера в виде

$$E_{int} = k_0 + kP(\mathbf{r}) \quad (1)$$

проведен для набора двух видов величин: значение функции в экстремуме вдоль линии связи $P(\mathbf{r})_{min}$ или $P(\mathbf{r})_{max}$ и свойства в критических точках электронной плотности $P(\mathbf{r}_{cp})$. При этом рассматривались величины $P(\mathbf{r}_{cp})$ в критических точках электронной плотности той сигнатуры, которая обнаруживалась в области взаимодействий атомов Tt···Hal^- или Tt···N. Это были либо критические точки связи (*bcp*), либо критические точки типа клетки (*ccp*). Для взаимосвязей с высокими коэффициентами корреляции были вычислены параметры линейной зависимости k_0 и k в уравнении (1), использовалась программа Statistica [37].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ряду комплексов, сформированных NH_3 или галогенид-ионами Hal^- = F^-, Cl^-, Br^- с тетраэдрическими молекулами Y–TtX_3, варьировались как тетрельный атом Tt = C, Si, Ge, Sn, Pb, предоставляющий для нековалентного связывания свою электрофильную область, так и ковалентно-связанный с ним атом в функциональной группе Y = Hal, CH_3, CN, NH_2, NO_2, поляризующий σ-дырку Tt-атома и находящийся с ним на одной линии. Отметим, что тетраэдрические молекулы нашей выборки содержали по три одинаковых заместителя X_3 = Cl, Br, CH_3, каждый из которых был вовлечен во взаимодействие с нуклеофильным фрагментом Hal^- или NH_3 (рис. 1). Расположение трех объемных электроотрицательных заместителей со стороны галогенид-аниона не может не усиливать эффект стерического экранирования σ-дырки на Tt-атоме. Тем не менее, оказалось, что этот фактор не мешает сформироваться как слабым, так и сравнительно сильным тетрельным связям Tt···Nu. Таким образом, рассматриваемые тетрельные связи нашей выборки во всех случаях находились под влиянием множественных взаимодействий, вклад которых, тем не менее, можно сравнить с эффектом систематического сдвига.

Выделим следующие особенности геометрии и топологических свойств электронной плотности для полной выборки сформировавшихся комплексов. Во-первых, отметим совместное присутствие условно сильных и слабых связей в полной выборке. Энергию взаимодействия в диапазоне

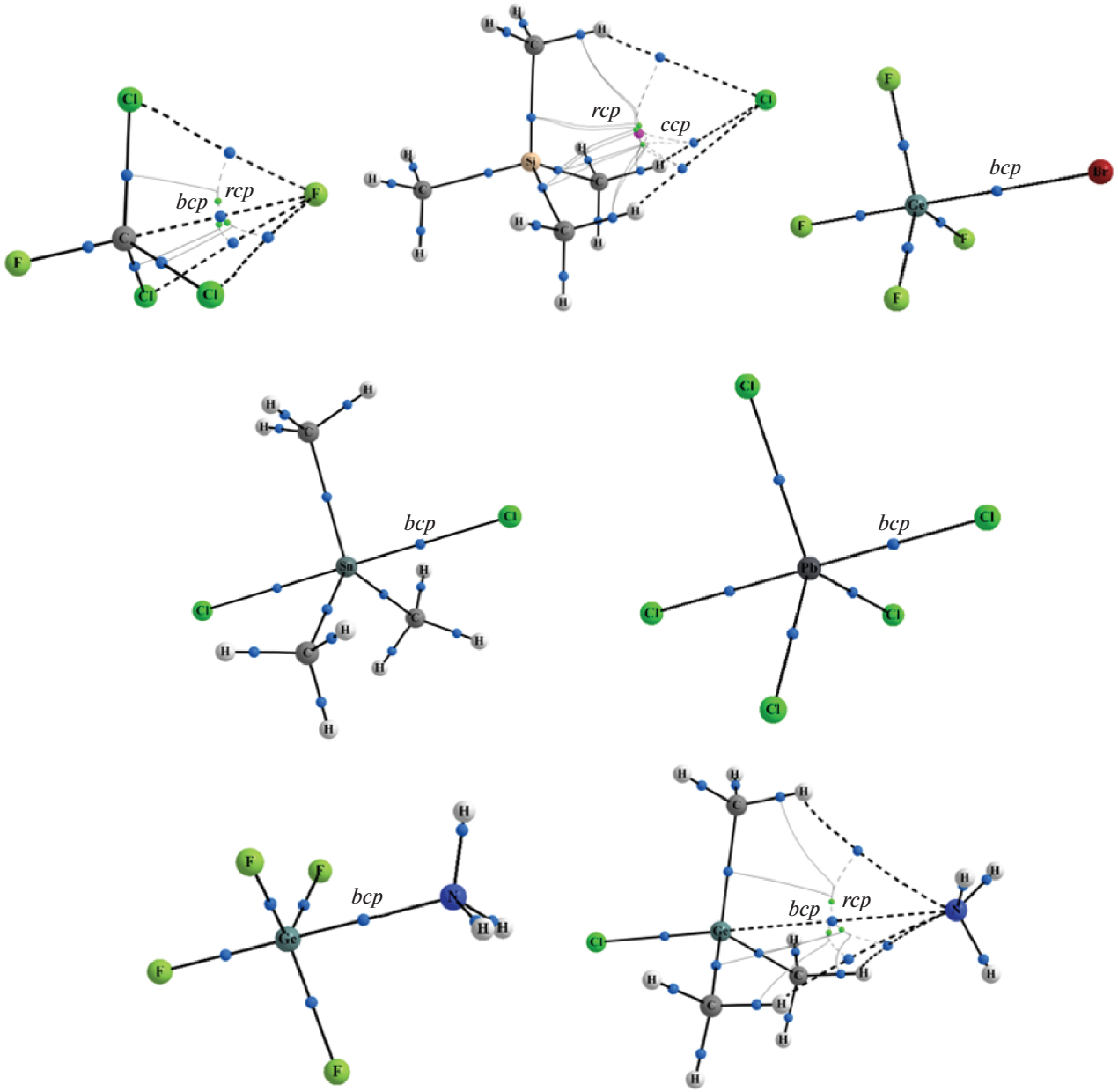


Рис. 1. Примеры комплексов тетраэдрических молекул Y–TtX_3, в которых атом подгруппы углерода Tt предоставляет свою электрофильную область для взаимодействий с NH_3 или галогенид-ионами Hal = F^-, Cl^-, Br^-. Отмечены критические точки связи (*bcp*), кольцевые (*rcp*) и клеточные (*ccp*) точки.

от 0 до –160 кДж моль$^{-1}$ имеют 91 комплекс с условно слабыми взаимодействиями; E_{int} ниже –200 кДж моль$^{-1}$, но до –400 кДж моль$^{-1}$ характерна для 64 комплексов; еще более низкая энергией взаимодействия E_{int} < –400 кДж моль$^{-1}$ наблюдается для 17 комплексов с Tt···F^--связями, которые следует отнести к сильным (табл. S1). Геометрия комплексов существенно зависит от силы взаимодействия Tt···Hal^- и Tt···NH_3. Слабые и, соответственно, длинные тетрельные связи Tt···Nu мало искажают тетраэдрическую форму молекулы Y–TtX_3, в то время, как сильные короткие связи с высокой долей ковалентной составляющей приводят комплекс к форме тригональной бипирамиды. Этот эффект в основном проявляется для тяжелых атомов (Tt = Sn, Pb), но и зависит от поляризующих эффектов, вносимых заместителем Y.

Во-вторых, важным наблюдением является то, что не в каждом комплексе из рассматриваемой выборки между Tt-атомом и атомом нуклеофиль-

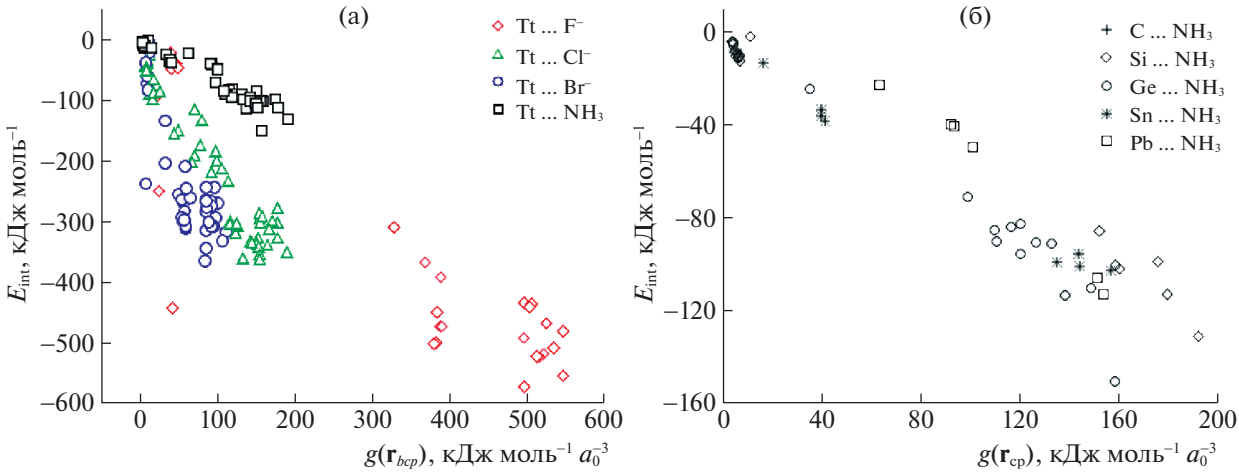


Рис. 2. Взаимосвязи между энергией взаимодействия в комплексах и $g(\mathbf{r}_{cp})$ – плотностью кинетической энергии электронов в критической точке TtB (a_0 – радиус Бора); а) полная выборка; б) выборка TtB с NH_3 в качестве нуклеофильного фрагмента.

ного фрагмента формируется связевый путь и появляется *bcp*. Как мы увидим далее, этот эффект не всегда определяется только силой поляризующего заместителя Y. В комплексах с Tt = C критическая точка (3, –1) в электронной плотности чаще всего формируется, если нуклеофильным фрагментом выступает F^-. В остальных случаях для Tt = C и Hal = Cl^-, Br^-, наблюдается формирование кривизны электронной плотности по типу клетки, эпицентр которой в виде критической точки (3, +3) приходится примерно на центр линии взаимодействия C···Hal^-. При этом в любом случае нуклеофильный фрагмент может формировать еще по три связевых пути (и *bcp*) с каждым из трех заместителей X = Cl, Br, CH_3.

Проанализируем наличие количественной взаимосвязи между энергией взаимодействия E_{int} в комплексах Y–TtX_3···Hal^-, Y–TtX_3···NH_3 и электронными свойствами $P(\mathbf{r})$ связей Tt···Nu нашей выборки. Сравнительно часто употребляемый фактор в линейных уравнениях, рекомендованных для прогноза энергии водородных связей – это плотность кинетической энергии электронов в критической точке электронной плотности $g(\mathbf{r}_{cp})$ [23, 38, 39]. Высокие коэффициенты линейной корреляции между энергией взаимодействия и свойством связи $g(\mathbf{r}_{cp})$ получены для отдельных рядов галогенных, халькогенных, пниктогенных связей [2]. Тем не менее, накопленный опыт анализа взаимосвязей линейного характера [26, 28, 30] свидетельствует, что величина $g(\mathbf{r}_{cp})$ обеспечивает линейный характер взаимосвязей только в диапазоне слабых нековалентных взаимодействий [27]. Действительно, если в качестве свойства связи $P(\mathbf{r})$ использовать плотность кинетической энергии электронов $g(\mathbf{r}_{cp})$, то для полной выборки тетрельных связей наблюдается отсутствие общей линейной зависимости (рис. 2а) и большой разброс значений именно для сравнительно сильных TtB. Тем не менее, рис. 2б иллюстрирует, что для выборки TtB с фиксированным нуклеофильным фрагментом (Nu = NH_3) и варьирующимся Tt-атомом (Tt = C, Si, Ge, Sn, Pb) можно получить количественную модель, отвечающую уравнению (1), с высоким коэффициентом корреляции. Для выборки с галогенид-анионами F^-, Cl^-, Br^- в качестве нуклеофильных фрагментов наблюдается более сильный разброс значений и менее высокие коэффициенты корреляции (табл. S2). Поэтому производить построение количественной модели на основе плотности кинетической энергии электронов $g(\mathbf{r}_{cp})$ рекомендуется для выборки с фиксированным нуклеофильным фрагментом. Таким образом, построение количественной модели для слабых тетрельных связей в комплексах тетраэдрических молекул возможно на основе свойства плотности кинетической энергии электронов. Однако ограничивающими обстоятельствами здесь выступят сила связи и фиксированный нуклеофильный фрагмент.

Ранее нами показано [2], что использование в качестве фактора в линейном уравнении (1) электростатического потенциала $v_{es}(\mathbf{r}_{cp})$ в критической точке электронной плотности, характеризующей связь, приводит к высоким коэффициентам корреляции. Однако это верно для нековалентных связей одного типа, например, для рассмотренных по отдельности галогенных, халькогенных или пниктогенных связей. В ряде случаев для соединений, проанализированных в работе [2] не наблюдалось снижения коэффициента линейной корреляции между энергией взаи-

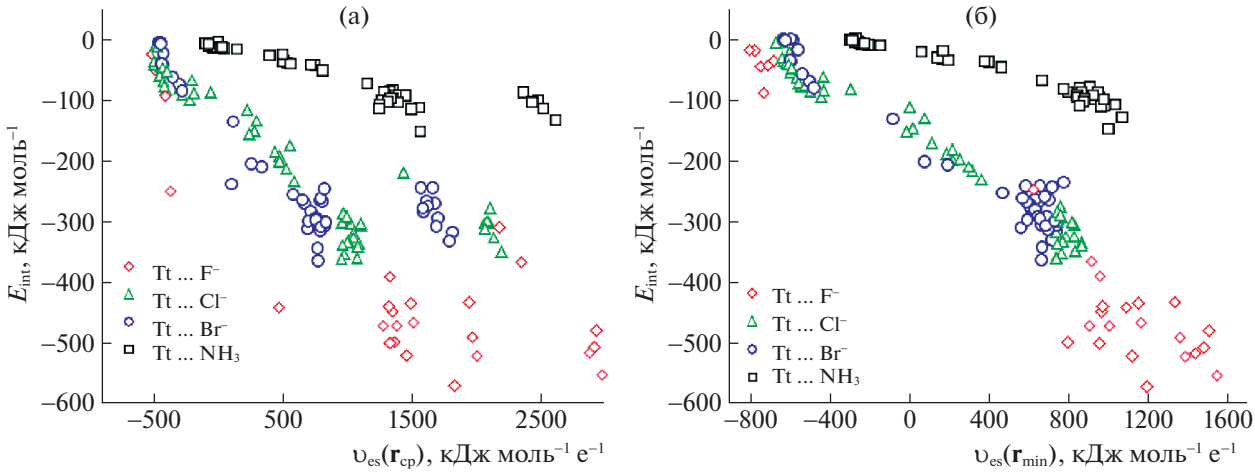


Рис. 3. Взаимосвязи между энергией взаимодействия в комплексах и величинами электростатического потенциала (e – заряд электрона): а) $v_{es}(\mathbf{r}_{cp})$ в критических точках электронной плотности; б) в минимуме $v_{es}(\mathbf{r})_{min}$ вдоль линии связи.

модействия и свойством связи $v_{es}(\mathbf{r}_{cp})$ даже при варьировании нуклеофильного фрагмента (NH_3, H_2O, HCN). Мы проверили выполнение обнаруженных ранее закономерностей на полной выборке тетрельных связей. Как показывает рис. 3а, свойства TtB разного сорта не укладываются на общую зависимость, а образуют тренды, определяемые как сортом Tt-атома, так и сортом нуклеофильного фрагмента (Nu = NH_3 или F^-, Cl^-, Br^-). Эти линейные участки можно аппроксимировать прямыми с разными углами наклона и сдвигами по оси ординат, о чем свидетельствуют статистические характеристики взаимосвязей E_{int} и $v_{es}(\mathbf{r}_{cp})$, приведенные в таблице 1. Эти факты приводят к выводу о том, что $v_{es}(\mathbf{r}_{cp})$ не является универсальным фактором для описания энергии тетрельных связей разного сорта в рамках единой количественной модели.

На следующем этапе мы проверили, можно ли использовать величину минимума электростатического потенциала $v_{es}(\mathbf{r})_{min}$, лежащего на линии Tt···Nu (Nu = NH_3 или F^-, Cl^-, Br^-), в качестве фактора в модели, связывающей энергию взаимодействия со свойством тетрельной связи. Данные, приведенные на рис. 3б, и статистические характеристики уравнений (см. таблицу 1) показали значимое превосходство величин $v_{es}(\mathbf{r})_{min}$ над рассмотренными ранее характеристиками

Таблица 1. Параметры уравнения (1), с факторами $v_{es}(\mathbf{r}_{cp})$ – верхняя строка, $v_{es}(\mathbf{r})_{min}$ – нижняя строка, кДж моль$^{-1}$ e^{-1}, энергия взаимодействия E_{int}, кДж моль$^{-1}$, и статистические характеристики моделей для выборок тетрельных связей Tt···Nu (Tt = C, Si, Ge, Sn, Pb)

Нуклеофильный фрагмент Nu	N	$-k$	$-k_0$	S	F	r^2
NH_3	48	0.05 ± 0.00	15.1 ± 3.9	18.8	220.7	0.83
		0.08 ± 0.00	25.4 ± 1.9	10.4	830.5	0.95
F^-	26	0.14 ± 0.02	181.2 ± 32.3	99.1	61.8	0.73
		0.22 ± 0.01	215.3 ± 12.9	49.8	344.2	0.93
Cl^-	59	0.13 ± 0.01	123.6 ± 8.6	55.5	221.7	0.80
		0.20 ± 0.00	159.1 ± 2.9	21.2	1858.0	0.97
Br^-	45	0.13 ± 0.01	136.3 ± 12.9	65.4	92.7	0.68
		0.21 ± 0.01	151.2 ± 4.9	28.4	676.4	0.94
F^-, Cl^-, Br^-	130	0.14 ± 0.01	131.8 ± 8.2	72.7	432.0	0.77
		0.22 ± 0.01	164.5 ± 4.0	41.0	1630.4	0.93

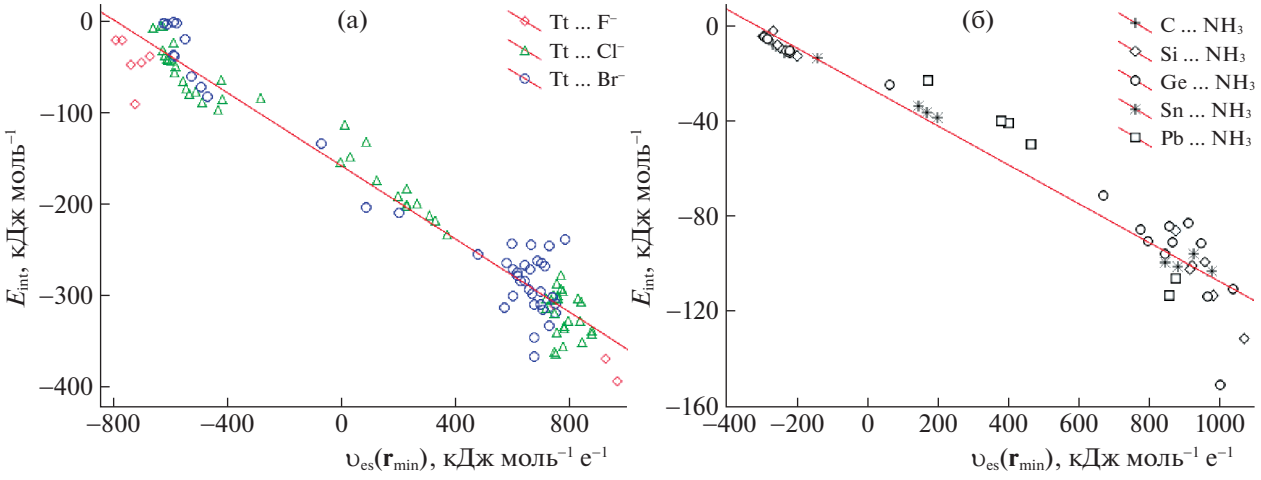


Рис. 4. Взаимосвязи между энергией взаимодействия в комплексах и электростатическим потенциалом в минимуме $v_{es}(\mathbf{r})_{min}$ вдоль линии связи: Tt···Hal$^-$, Hal = F$^-$, Cl$^-$, Br$^-$ (а); Tt···NH$_3$ (б).

$v_{es}(\mathbf{r}_{cp})$. Более того, в рамках единой модели удается объединить соединения с разными галогенид-анионами (F$^-$, Cl$^-$, Br$^-$) в качестве нуклеофильных фрагментов. Для выборки с участием всех галогенид-анионов квадрат коэффициента корреляции между величинами E_{int} и $v_{es}(\mathbf{r})_{min}$ составил 0.93. Большой разброс значений наблюдается только в области связей Tt··· F$^-$ с высокой долей ковалентности (E_{int} < –400 кДж моль$^{-1}$). Важно отметить, что минимум электростатического потенциала между парой нековалентно взаимодействующих атомов универсален как количественный дескриптор и хорошо подходит для сравнения взаимодействий независимо от того, какова кривизна электронной плотности в области взаимодействий рассматриваемых атомов. Отметим, что в нашей выборке присутствуют взаимодействия, характеризующиеся наличием критической точки связи (3; –1) и критической точкой клетки (3; +3).

Если сгруппировать рассматриваемые нами комплексы по сорту нуклеофильного фрагмента, разделив выборки на ту, в которую войдут связи, сформированные галогенид-анионами Tt···Hal$^-$, Hal = F$^-$, Cl$^-$, Br$^-$ и ту, которую будут составлять только связи с аммиаком Tt···NH$_3$, то можно получить модели с высокими статистическими характеристиками (таблица 1), пригодные для прогностических целей. Нами получены оптимальные параметры таких моделей (2–3) путем последовательных отсечек комплексов с сильными связями по энергии взаимодействия.

Для связей Tt···Hal$^-$, Hal = F$^-$, Cl$^-$, Br$^-$:

$$E_{int} = -0.20 \pm 0.01 - 159.6 \pm 2.0 v_{es}(\mathbf{r})_{min}, \quad (2)$$

Для связей Tt···NH$_3$:

$$E_{int} = -0.08 \pm 0.00 - 25.4 \pm 2.0 v_{es}(\mathbf{r})_{min}. \quad (3)$$

Наиболее высокие коэффициенты линейной корреляции между E_{int} и $v_{es}(\mathbf{r})_{min}$ обнаруживаются, если ограничить обе выборки условием E_{int} > > –350 кДж моль$^{-1}$ (рис. 4).

Предложенные модели подтверждают, что величина минимума электростатического потенциала вдоль линии связи $v_{es}(\mathbf{r})_{min}$ позволяет проводить количественные сравнения слабых и сравнительно сильных тетрельных связей разного сорта (Tt = C, Si, Ge, Sn, Pb) в условиях фиксированного нуклеофильного фрагмента. Причем, разные галогенид-анионы могут быть рассмотрены в рамках одной модели. Отметим, что это не относится к типичным ковалентным связям с участием Tt-атома, поскольку их рассмотрение потребует других коэффициентов пропорциональности и, вероятней всего, должно рассматриваться на основе других факторов, например, с учетом обменных эффектов. Таким образом, для слабых нековалентных связей подтверждается доминирование электростатического фактора, который сохраняет свою эффективность в условиях множественных межатомных взаимодействий.

На основе ранее проведенного сравнительного анализа электронных свойств слабых и сильных тетрельных связей был предложен критерий [39], который подходит для условного их разделения на типичные нековалентные связи и связи с существенной долей ковалентного характера. Выделение таких границ может оспариваться с позиций представлений об отсутствии скачкообразного изменения свойств при переходе от нековалентных взаимодействий к ковалентным связям. Тем не менее, такие критерии актуальны

в задачах подбора параметров силовых полей, для обоснования наполнения выборок при разработке прогностических моделей, для понимания природы взаимодействий координационного характера. Разработанный нами критерий [34] основан на сравнении ширины зазоров между позициями экстремумов полного статического и электростатического потенциалов Δ_{st-es} и позициями минимумов статического потенциала и электронной плотности $\Delta_{\rho-st}$. Последний совпадает с позицией границы атомного бассейна, определяемой вдоль линии, соединяющей взаимодействующие атомы. Согласно этому критерию можно уточнить тип связывания: типичная нековалентная тетрельная связь должна отвечать условию $\Delta_{st-es} > \Delta_{\rho-st}$. На основе данного критерия мы выполнили сортировку рассматриваемых связей с участием Tt-атома в полной выборке. В результате сортировки выборки, состоящей из 48 связей $Tt\cdots NH_3$ к типичным нековалентным было отнесено всего 25, а из полной выборки $Tt\cdots Hal^-$ (130 связей) – всего 37. Для первых максимальная величина энергии взаимодействия в комплексе составила –113.3 кДж моль$^{-1}$, для вторых –571.9 кДж моль$^{-1}$. Параметры моделей на основе величины $v_{es}(\mathbf{r}_{min})$, полученные на примере таких жестко определенных выборок тетрельных связей (табл. S3) очень близки к параметрам предложенных нами базовых моделей (2), (3).

На примере выборок тетрельных связей (TtB), сформированных атомами подгруппы углерода Tt = C, Si, Ge, Sn, Pb в комплексах тетраэдрических молекул, подтверждаются наблюдения о том, что тип нековалентной связи (здесь имеется ввиду классификация химических связей по типу галогенных HaB, халькогенных ChB, пниктогенных PnB, тетрельных TtB) выступает важным классифицирующим фактором, позволяющим сформировать количественные модели, подходящие для описания и сравнения их энергетических свойств.

Для сильных связей с участием атомов подгруппы углерода, выступающих в качестве доноров субатомных электрофильных областей, следует с осторожностью применять термин “тетрельная связь”, поскольку здесь важно соблюсти принцип отнесения таких связей к нековалентным. Энергетические характеристики свидетельствуют об отсутствии отчетливо выраженного порога между слабыми ковалентными и сильными нековалентными связями. Для более точного и обоснованного отнесения, как можно предположить, потребуется оценка характеристик электронного обмена, вероятности формирования обобществленной электронной пары и рассмотрение всей совокупности электронных, энергетических и геометрических критериев.

Обнаружено, что наилучшим фактором в параметрическом линейном уравнении, подходящем для сравнения как слабых, так и сильных связей с участием Tt-атома, выступает минимум электростатического потенциала, обнаруживающийся вдоль линии рассматриваемой связи. Эта характеристика, как дескриптор, превосходит электростатический потенциал в критической точке связи, обеспечивая более высокие коэффициенты корреляции с энергией взаимодействия в комплексах независимо от варьирующегося Tt-атома, предоставляющего для нековалентных взаимодействий свою субатомную электрофильную область.

При смене нуклеофильного фрагмента комплекса, в качестве которого были рассмотрены галогенид-анионы и аммиак, как правило, требуется подбор индивидуальных параметров для уравнений, описывающих взаимосвязь с энергией взаимодействия. Показано, что без потери точности в единую выборку могут быть объединены тетрельные связи с участием различных галогенид-анионов (F^-, Cl^-, Br^-). На примере такой выборки получены параметры линейного уравнения, которые мы рекомендуем для сравнительной энергетической оценки типичных тетрельных связей, в которых принимают участие галогенид-анионы.

Исследование проведено при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-13-00170.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Politzer P., Murray J.S.* // Theor. Chem. Accounts Theory, Comput. Model. (Theoretica Chim. Acta). 2002. V. 108. № 3. P. 134.
2. *Bartashevich E.V., Matveychuk Y.V., Mukhitdinova S.E. et al.* // Theor. Chem. Acc. 2020. V. 139. № 2. P. 26.
3. *Legon A.C.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. № 23. P. 14884.
4. *Alkorta I., Elguero J., Frontera A.* // Crystals. 2020. V. 10. № 3. P. 180.
5. *Grabowski S.J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. № 5. P. 1824.
6. *Daolio A., Scilabra P., Terraneo G. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 413. P. 213265.
7. *Scilabra P., Kumar V., Ursini M. et al.* // J. Mol. Model. 2018. V. 24. № 1. P. 37.
8. *Scheiner S.* // J. Phys. Chem. A. 2018. V. 122. № 9. P. 2550.
9. *Hou M., Liu Z., Li Q.* // Int. J. Quantum Chem. 2020. V. 120. № 15. P. e26251.
10. *Scheiner S.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. № 10. P. 5702.
11. *Zierkiewicz W., Michalczyk M., Scheiner S.* // Molecules. 2018. V. 23. № 6. P. 1416.
12. *Grabowski S.* // Molecules. 2018. V. 23. № 5. P. 1183.
13. *Scheiner S.* // Ibid. 2018. V. 23. № 5. P. 1147.

14. *Liu M., Li Q., Cheng J. et al.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. № 22. P. 224310.
15. *Frontera A., Bauzá A.* // Chem. – A Eur. J. 2018. V. 24. № 62. P. 16582.
16. *Бейдер Р.* Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 533 с.
17. *Bader R.F.W.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 37. P. 7314.
18. *Tsirelson V.G.* // The Quantum Theory of Atoms in Molecules. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2007. P. 257.
19. *Pendás A.M., Francisco E., Blanco A.M. et al.* // Chem. – A Eur. J. 2007. V. 13. № 33. P. 9362.
20. *Espinosa E., Molins E., Lecomte C.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. № 3–4. P. 170.
21. *Mata I., Alkorta I., Espinosa E. et al.* // Ibid. 2011. V. 507. № 1–3. P. 185.
22. *Espinosa E., Alkorta I., Elguero J. et al.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. № 12. P. 5529.
23. *Vener M.V., Egorova A.N., Churakov A.V. et al.* // J. Comput. Chem. 2012. V. 33. № 29. P. 2303.
24. *Bushmarinov I.S., Lyssenko K.A., Antipin M.Y.* // Russ. Chem. Rev. 2009. V. 78. № 4. P. 283.
25. *Ananyev I.V., Karnoukhova V.A., Dmitrienko A.O. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2017. V. 121. № 23. P. 4517.
26. *Bartashevich E.V., Tsirelson V.G.* // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 12. P. 1181.
27. *Kuznetsov M.L.* // Molecules. 2019. V. 24. № 15. P. 2733.
28. *Kuznetsov M.L.* // Int. J. Quantum Chem. 2019. V. 119. № 8. P. e25869.
29. *Bartashevich E.V., Tsirelson V.G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. № 7. P. 2530.
30. *Alkorta I., Legon A.* // Molecules. 2017. V. 22. № 10. P. 1786.
31. *Granovsky A.A.* Firefly version 8, http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html.
32. *Adamo C., Barone V.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 13. P. 6158.
33. *Jorge F.E., Neto A.C., Camiletti G.G. et al.* // Ibid. 2009. V. 130. № 6. P. 064108.
34. *Bartashevich E.V., Mukhitdinova S.E., Klyuev I.V. et al.* // Molecules. 2022. V. 27. № 17. P. 5411.
35. *Lu T., Chen F.* // J. Comput. Chem. 2012. V. 33. № 5. P. 580.
36. *Colombant D., Manheimer W., Ott E.* // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. № 5. P. 446.
37. Statistica: 13. TIBCO Software Inc, http://statsoft.ru/#tab-STATISTICA-link
38. *Vener M.V., Shishkina A.V., Rykounov A.A. et al.* // J. Phys. Chem. A 2013. V. 117. № 35. P. 8459.
39. *Mata I., Alkorta I., Espinosa E. et al.* // Chem. Phys. Lett. V. 508. № 4–6. P. 332.