ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РАН

На правах рукописи

НЕЛЮБИНА ЮЛИЯ ВЛАДИМИРОВНА

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В КРИСТАЛЛАХ: «КЛЮЧ» К ПОНИМАНИЮ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И ОПРЕДЕЛЯЕМЫХ ИМИ СВОЙСТВ

02.00.04 - физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва - 2018

Оглавление

| Оглавление | 2 |
|--|-----|
| Введение | 3 |
| Глава 1. Обзор литературы | |
| 1.1. Основы монокристальной рентгеновской дифракции | 11 |
| 1.2. Основы прецизионных рентгенодифракционных исследований | 20 |
| 1.3. Экспериментальные базы данных мультипольных параметров | 38 |
| 1.4. Основы квантовохимических расчетов структурных факторов | 46 |
| 1.5. Теоретические базы данных мультипольных параметров | 58 |
| Глава 2. Кристаллы с несколькими независимыми молекулами | 79 |
| Глава 3. Полиморфные модификации | 101 |
| Глава 4. Оптические свойства | 131 |
| Глава 5. Магнитные свойства | 142 |
| Глава 6. Метод инвариомов | 149 |
| Глава 7. Ионные жидкости | 188 |
| Основные результаты и выводы | 210 |
| Экспериментальная часть | 212 |
| Перечень рисунков | 242 |
| Перечень таблиц | 252 |
| Благодарности | 257 |
| Список литературы | 258 |

Введение

Актуальность темы. Создание новых видов функциональных материалов является одной ИЗ важнейших задач современной химической науки. Молекулярные соединения зачастую обладают уникальными свойствами, что делает их привлекательными объектами для получения различного рода материалов, в которых свойства конечного продукта задаются на уровне химической сборки молекул, образующих его. С другой стороны, само существование таких «молекулярных материалов» [1], под которыми чаще всего подразумевают соединения В твердом состоянии (в первую очередь кристаллические, позволяющие использовать широко распространенные дифракционные методы для исследования их структуры [2]), обеспечивают взаимодействия между молекулами. Хотя такие взаимодействия, как правило, намного слабее химических связей внутри молекул, их изменение может привести к получению материала с совершенно иными характеристиками, отличными от ожидаемых. Так, полиморфные модификации – разные кристаллические формы одного и того же химического вещества – могут заметно различаться по своим физико-химическим свойствам [3]. Поскольку многие из них (например, скорость растворения биоактивных соединений, в значительной степени определяющая биодоступность лекарственного препарата) зависят от особенностей организации молекул в кристаллическом образце, такие свойства полиморфных модификаций нельзя предсказать при помощи квантовохимических расчетов изолированных молекул или небольших ассоциатов. Кроме того, решение целого ряда задач материаловедения требует, чтобы молекулы современного В кристалле располагались и связывались друг с другом определенным образом. В частности, образование центросимметричных ассоциатов препятствует спонтанному кристаллизации, разделению энантиомеров при их а также реализации нелинейнооптических или сегнетоэлектрических свойств. Во всех этих случаях детальная информация о межмолекулярных взаимодействиях и закономерностях влияния на отдельные молекулы и друг на ИХ друга В «контексте»

кристаллической упаковки [4] играет ключевую роль в рациональном дизайне кристаллов с заданными свойствами. Получение этой информации для широкого ряда молекулярных систем различной химической природы и с разными практически-важными свойствами для их использования при создании компонентов функциональных материалов, безусловно, является *важной и актуальной задачей*.

Тогда как методы исследования молекулярной структуры надёжно отработаны, обнаружение и описание всей совокупности имеющихся в кристалле межмолекулярных взаимодействий невозможно даже при использовании рентгеноструктурного анализа – основного современного метода изучения организации молекул в кристалле. Одним из немногих подходов, в котором это реализовано на практике, является топологический анализ [5] экспериментального электронной (ЭП), распределения плотности получаемого ИЗ рентгенодифракционных данных высокого разрешения (как правило, с 20 > 100° против 52° в обычном эксперименте). Хотя соответствующее разрешение зачастую недостижимо из-за жестких требований к качеству кристаллического образца, такие исследования уже достаточно широко распространены и способны конкурировать с квантовохимическими расчетами периодических систем, которые менее доступны ввиду их время- и ресурсозатратности, в качестве источника качественной и количественной информации о межмолекулярных Наблюдаемый взаимодействиях [6]. В последнее время рост числа экспериментальных исследований распределения ЭП даже привел к тому, что их проблем конкретных ценность вне контекста химических или задач материаловедения начинает ставиться под сомнение [7]. С другой стороны, приложение этого экспериментального подхода для объяснения свойств молекулярных систем, определяемых межмолекулярными взаимодействиями (особенно слабыми), до сих пор остается в высшей степени актуальным. Нерешенной остается и задача проведения таких исследований для некоторых классов соединений или в рядах родственных соединений, необходимых для построения прогностических моделей.

Цель работы. Настоящая работа направлена на поиск закономерностей в различных типах межмолекулярных взаимодействий, отвечающих за проявления практически важных свойств кристаллов (включая физические, магнитные, оптические и другие свойства, определяемые различными физико-химическими помощи методами исследования вещества), экспериментального при распределения ЭП, получаемого в ходе рентгеноструктурного эксперимента. Отдельное внимание уделено развитию гибридного подхода, основанного на привлечении методов квантовой химии и не требующего рентгенодифракционных высокого разрешения, получение которых является данных основным препятствием на пути внедрения анализа распределения ЭП в стандартную практику кристаллохимических исследований.

Научная новизна и практическая значимость. Проведенный детальный анализ межмолекулярных взаимодействий в кристаллах различной химической природы позволил сделать общие выводы о влиянии таких взаимодействий (в том числе противоречащих классической очень слабых, ранее не известных или «химической логике») друг на друга и на макроскопические свойства кристаллов, ими образованных. В частности, в качестве метода количественной оценки такого влияния впервые успешно использован анализ экспериментального распределения ЭП в кристаллах с несколькими независимыми молекулами, рассматриваемыми в рентгеноструктурном анализе практически исключительно в «негативном» смысле, и в полиморфных модификациях соответственно.

Предложен новый оригинальный метод определения относительной термодинамической устойчивости полиморфных модификаций, который позволил разделить вклады различных типов межмолекулярных взаимодействий в социально-значимого двух кристаллических формах жаропонижающего препарата «парацетамол». Установлено, что прочные водородные связи отвечают за стабилизацию одной из этих форм, а слабые межмолекулярные взаимодействия - за более высокую плотность другой (в нарушение стандартной зависимости между термодинамической стабильностью полиморфа и его плотностью),

5

обуславливающую различное поведение фармпрепарата ЭТОГО при таблетировании. Распространение этой методологии на ионные системы наглядно продемонстрировало существование связывающих взаимодействий между одноименно заряженными частицами, которые, В противоположность общепринятому мнению об их исключительно электростатическом отталкивании, обеспечивают более высокую плотность и энергию решетки одной ИЗ кристаллических форм карбоната кальция.

Впервые установлена определяющая роль водородных связей С внешнесферными анионами в кристаллах комплексов лантаноидов, приводящая к переносу заряда к иону металла и возникновению нового возбужденного экспериментально наблюдалось. состояния, которое ранее никогда не Обнаружено, образование что координированной молекулой воды межмолекулярных водородных связей, которое обычно рассматривается в качестве одного из путей уменьшения тушения люминесценции, может иметь прямо противоположный эффект, препятствующий созданию эффективных люминесцентных материалов.

Продемонстрирована принципиальная возможность использования распределения ЭП, получаемого из рентгенодифракционных экспериментов (в том числе стандартного разрешения), в кристаллах магнитоактивных систем для обнаружения слабых межмолекулярных взаимодействий, которые характеризуют спин-спиновый обмен между магнитными центрами и могут быть причиной отличного от ожидаемого поведения магнитных материалов.

Методы исследования распределения ЭП по данным рентгеновской дифракции перенесены на ряды соединений, в том числе на те их классы, для которых такие исследования ранее были недоступны. В частности, впервые продемонстрирована возможность использования гибридного подхода, не требующего рентгенодифракционных данных высокого разрешения (традиционно необходимых для получения достоверного распределения ЭП), для анализа слабых взаимодействий в кристаллах органических соединений, радикалов, солей и соединений, содержащих атомы металлов.

6

Распространение этого подхода на ряды ионных жидкостей позволило разработать новый способ предсказания их температуры плавления, устойчивости и возможности существования жидкокристаллической фазы в зависимости от объемов образующих их ионов. Выявленные корреляции могут быть использованы даже неспециалистами в области экспериментальных исследований распределения ЭП или рентгеноструктурного анализа для получения новых перспективных ионных жидкостей и ионных жидких кристаллов.

Таким образом, практическая ценность работы определяется как обнаруженными закономерностями в межмолекулярных взаимодействиях, в том числе ответственных за проявление практически-важных свойств соединений (включая физические, магнитные и оптические), так и сформулированными рекомендациями, позволяющими получать новые компоненты современных функциональных материалов при помощи методов направленного молекулярного дизайна.

Глава 1. Обзор литературы

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов, В основе которого лежит взаимодействие рентгеновского излучения с электронами вещества, по праву экспериментальным считается основным методом определения атомномолекулярной структуры химических соединений. Однако уже на заре его становления стало понятно, что он позволяет получать не только координаты атомов (и, соответственно, длины связей, валентные углы или другую структурную информацию, которую можно использовать для поиска корреляций «структура-свойство»), но и распределение электронов в кристаллах [8], определяющее их свойства (в соответствии с теоремой Хоэнберга-Кона [9]). На практике это стало возможным заметно позднее [10], в первую очередь, благодаря развитию теоретических подходов, связанных с описанием распределения электронной плотности (ЭП) на основе рентгенодифракционных данных и его интерпретацией, таких как мультипольная модель [11] и квантово-топологическая теория [12].

К настоящему моменту [13] подобные исследования (получившие в русскоязычной специальной литературе название прецизионных [14; 15]) превратились в достаточно широко распространенный метод [6; 16; 17; 18], способный конкурировать с квантовохимическими расчетами в качестве источника детальной информации о природе химических связей [19] и связанных с ними свойствах соединений: от реакционной способности до линейнооптических, магнитных и транспортных свойств [2; 20; 21; 22; 23]. Наблюдаемый рентгенодифракционных В последнее время рост числа прецизионных исследований (вызванный, первую В очередь, доступностью мощных лабораторных И синхротронных источников рентгеновского излучения, появлением новых детекторов и прогрессом в сфере вычислительной техники), даже привел к тому, что их ценность вне контекста конкретных химических проблем или задач материаловедения начинает ставиться под сомнение [7].

Несмотря на это, такие исследования до сих пор нельзя назвать рутинными, поскольку они подразумевают получение массива рентгенодифракционных требования К которым намного превышают предъявляемые данных, рентгенодифракционным экспериментам, нацеленным на установление структуры соединений. Основной критерий, отличающий прецизионные рентгенодифракционные данные ОТ стандартных, касается углового ИХ разрешения, которое должно быть как можно выше. При этом граница между ними четко не определена. Согласно рекомендациям международного союза кристаллографов минимальное разрешение $sin \theta \lambda$ должно быть не менее 0.6 Å⁻¹, что соответствует минимальной величине межплоскостного расстояния d в 0.81 Å. В стандартном рентгенодифракционном эксперименте значение $sin\theta/\lambda$ обычно составляет 0.7 Å⁻¹, а в случае прецизионного оно, как правило, превышает 1 Å⁻¹ (d < 0.5 Å). Помимо разрешения в таких исследованиях очень важна точность измерения интенсивностей наблюдаемых отражений, для чего необходимо минимизировать влияние факторов, связанных с температурой (т.е. слишком интенсивное тепловое движение атомов) и физической природой кристалла (например, поглощение излучения атомами). Первое предполагает проведение прецизионных рентгенодифракционных экспериментов при как можно более низких температурах, а второе – использование синхротронного излучения с перестраиваемой длиной волны. Однако ввиду дороговизны жидкого гелия и соответствующей криогенной аппаратуры температуры ниже 80 К используются крайне редко, а синхротрон не всегда доступен и имеет свои недостатки [24].

Это существенно ограничивает круг объектов, для которых прецизионные рентгенодифракционные эксперименты в принципе возможны. В отличие от стандартного рентгеноструктурного анализа, требующего только наличия монокристалла и поэтому используемого для установления структуры соединений различной природы (от простых веществ до биомакромолекул), основными объектами прецизионных рентгенодифракционных исследований служат хорошо упорядоченные кристаллы малых молекул, содержащих, как правило, атомы элементов не тяжелее цинка. Редко встречающиеся в литературе примеры таких

исследований для соединений с тяжелыми элементами, например, сурьмой [25], лантанидами [26; 27] или актинидами [28; 29; 30; 31], только подтверждают Хотя получение прецизионных рентгенодифракционных данных правило. зачастую возможно для отдельно взятых кристаллов, предъявляемые к ним жесткие требования (отсутствие разупорядочения, двойникования, сильного поглощения, экстинкции и проч.) мешают дальнейшему распространению таких исследований на некоторые классы практически важных соединений: биомакромолекулы, металлоорганические каркасы, соединения включения и т.п. – и серии родственных соединений, изучение которых позволило бы выявлять общие закономерности и коррелировать их со свойствами [32] для дальнейшего использования в материаловедении [23] и науках о живом [33].

Эти сложности помогают преодолеть гибридные подходы, основанные на применении методов квантовой химии при частичном или полном сохранении схемы уточнения рентгенодифракционных данных, что не подразумевает использование получаемых из них параметров ячейки и координат атомов в качестве начального приближения для последующего квантовохимического подробно расчета, достаточно описанное В недавнем обзоре [34]. Квантовохимические расчеты изолированных молекул, супрамолекулярных фрагментов и даже кристаллов (последние, однако, менее распространены ввиду время- и ресурсозатратности) предоставляют такую информацию об ИХ электронной структуре, которую невозможно либо затруднительно получить с достаточной точностью стандартных подходов при помощи рентгеноструктурного анализа. Оставаясь в рамках теоретических представлений, лежащих В основе прецизионных рентгенодифракционных исследований, квантовохимические методы позволяют вносить важные поправки (как, например, стандартно принятая процедура нормировки длин связей с атомами водорода в данных нейтронографии), увеличивающие информативность отсутствие И достоверность результатов анализа экспериментального распределения ЭП в кристалле. Благодаря им, такие исследования становятся доступными и для тех объектов, для которых можно получить только рентгенодифракционные данные

10

стандартного (или даже ниже) разрешения: биомакромолекул [35; 36], металлоорганических каркасов [2; 37] и т.п.

В настоящее время почти все подходы, описанные в данном обзоре, активно используются специалистами В прецизионных рентгенодифракционных исследованиях, а с появлением доступных и удобных программных решений (например, пакета программ Olex2 [38]) они получили распространение и среди гораздо более широкого круга исследователей, работающих в других областях В обзоре рентгеноструктурного анализа. настоящем акцент сделан на возможностях ограничениях прецизионных рентгенодифракционных И исследований и критериев оценки достоверности получаемого таким образом экспериментального распределения ЭП. В начале также кратко рассмотрены рентгеновской дифракции теоретические основы монокристаллов (более детальную информацию можно найти в существующих учебных пособиях [39; 40] и монографиях [41; 42; 43]).

1.1. Основы монокристальной рентгеновской дифракции

В основе метода рентгеноструктурного анализа лежит кинематическая теория дифракции, которая рассматривает только упругое когерентное рассеяние рентгеновских лучей электронами кристаллической решетки, представляющей собой бесконечную систему неподвижных сферически-симметричных атомов со строго периодическим расположением В трехмерном пространстве. В русскоязычной специальной литературе такое описание рентгеновской дифракции кристалла носит название модели сферического атома. Кинематическая теория также не принимает во внимание интерференцию между первичной (падающей) волной (рассеянной) И вторичной волнами И случаи многократного взаимодействия волн с атомами кристаллической решетки.

Для расчета интенсивности рентгеновской дифракции в рамках кинематической теории необходимо знать способность i-го атома к рассеянию рентгеновских лучей по сравнению с одиночным электроном. Величина, описывающая эту способность, называется *атомным фактором рассеяния f_i* (Рис.

11

1) и представляет собой монотонно убывающую функцию, равную числу электронов в атоме при $sin\theta/\lambda = 0$:

$$f_i = \left[\sum a e^{b(\sin\theta/\lambda)^2}\right] + c \tag{1}$$

где θ и λ – угол падения и длина первичной волны соответственно, а *a*, *b* и *c* – табулированные константы. В большинстве программ, предназначенных для уточнения рентгеноструктурных данных, эти константы получены из волновых функций сферически-симметричных атомов или ионов, рассчитанных Клементи и Роэтти [44] методом Хартри-Фока.

Атомные факторы рассеяния быстро убывают с ростом θ , причем при малых значениях θ основной вклад в них вносят валентные электроны атома, а при более высоких (обычно $sin\theta/\lambda > 0.6$ Å⁻¹) – электроны его внутренних оболочек (основные).



Рис. 1. Зависимость атомного фактора рассеяния от sinθ/λ для разных атомов (слева) и остовных/валентных электронов (справа).

В кинематической теории интенсивность рассеяния рентгеновского излучения всеми атомами в элементарной ячейке по отношению к рассеянию одиночным электроном составляет:

$$I_{cell} = \left[I_0(\frac{r_e^2}{r^2})\frac{(1+\cos^2 2\theta)}{2}\right]|F_{hkl}|^2$$
(2)

где I_0 – интенсивность плоской волны, действующей на одиночный электрон, а r_e и r – векторы, описывающие положение первичной волны и вторичной волны, рассеянной одиночным электроном. $|F_{hkl}|$ – амплитуда вторичной волны, рассеиваемой атомами элементарной ячейкой (по отношению к рассеянию одним электроном), в которой координаты i-го атома задаются через индексы плоскостей h, k, l (так называемые *индексы Миллера*) и его координаты, выраженные в долях периода элементарной ячейки:

 $F_{hkl} = \sum f_i \{ \cos[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] + i \sin[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \}$ (3)

Данное выражение (для определенного набора индексов h, k и l) называют структурным фактором, который является комплексной величиной. В центросимметричных кристаллах ee часть равна нулю, а мнимая В нецентросимметричных определяет интенсивность так называемого аномального рассеяния, используемого для определения атомной структуры больших биомолекул и установления абсолютной конфигурации хиральных соединений.

Структурный фактор представляет собой Фурье-образ распределения электронной плотности $\rho_{z,v,z}$ в элементарной ячейке кристалла:

$$F_{hkl} = \int_{Vcell} \rho_{x,y,z} e^{i2\pi(hx+ky+lz)} \, dV \tag{4}$$

где координаты х,у,z относятся к произвольной точке в элементарной ячейке кристалла с объемом V_{cell} . На практике можно измерить лишь интенсивности дифракционных максимумов – отражений, которые пропорциональны квадратам модулей соответствующих структурных факторов: $F_{hkl} = |F_{hkl}|e^{i\alpha}$. Происходящая при этом потеря фазовых множителей α лежит в основе известной фазовой проблемы рентгеноструктурного анализа.

Если структурные факторы F_{hkl} все же удалось определить при помощи одного из существующих методов, их Фурье-преобразование позволяет получить функцию распределения электронной плотности ρ(r) в элементарной ячейке кристалла (здесь и далее «распределение ЭП»):

$$\rho(r) = \frac{1}{V_{cell}} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)}$$
(5)

Данное выражение предполагает суммирование бесконечного числа структурных факторов, тогда как в реальном рентгенодифракционном эксперименте их набор ограничен, и рассчитанная на их основе ЭП (ρ_o) всегда будет отличаться от теоретической (ρ), соответствующей бесконечным значениям индексов *hkl*. Следствием этого является ошибка в определении координат атомов и появление максимумов электронной плотности, которые не соответствуют положениям атомов (ошибка обрыва Фурье-ряда). Увеличение разрешения эксперимента, как, например, в прецизионных исследованиях, может частично скомпенсировать наблюдаемое расхождение.

Кинематическая лишь приближенно теория описывает дифракцию рентгеновских лучей реальными кристаллами, поскольку в ней не учитываются тепловые колебания атомов, приводящие к уменьшению интенсивности рассеяния и сохраняющиеся даже при 0 К. Учитывающий это фактор (в русскоязычной литературе наиболее часто именуемый фактором Дебая-Валлера) представляет собой функцию среднеквадратичного отклонения і-го атома ОТ своего равновесного положения:

$$U_i = <\Delta r_i^2 > \tag{6}$$

В предположении, что атомы в кристалле колеблются независимо друг от друга и их колебания являются изотропными (т.е. их амплитуда одинакова во всех направлениях), выражение для атомного фактора рассеяния принимает вид:

$$f_{exp} = f_{theor} e^{-8\pi^2 U_i [(\sin\theta/\lambda)]^2} = f_{theor} T(h)$$
⁽⁷⁾

где T(h) – индивидуальный температурный фактор, в общем случае являющийся Фурье-образом функции плотности вероятности нахождения атома в определенной точке. Поскольку он зависит от угла θ , то отклонение теоретически рассчитанной интенсивности рентгеновской дифракции от экспериментально наблюдаемой возрастает с увеличением угла падения первичной волны. Влияние температуры на *температурный* фактор проявляется в том, что с ее понижением тепловые колебания атомов уменьшаются. Это говорит в пользу проведения рентгенодифракционных исследований при как можно более низких температурах.

В изотропном приближении фактор T(h) зависит от обобщенной величины среднеквадратических смещений атома от его равновесного положения и не учитывает их анизотропию. В настоящее время применяется более сложная модель, в которой фактор T(h) представлен в виде тензора 3×3 с шестью ненулевыми компонентами (U_{ij}) – амплитудами колебаний атомов в направлении х, у и z. Его графическим представлением является эллипсоид. В рамках данного приближения уже становится возможным анализировать низкочастотные колебания атомов, а также их статическое и динамическое разупорядочение. К сожалению, для атомов водорода оно практически не используется из-за их низкой способности к рассеиванию рентгеновских лучей (Рис. 1).

В некоторых случаях даже такого анизотропного приближения оказывается недостаточно, что особенно заметно в рентгенодифракционных экспериментах, проведенных при высоких температурах. В качестве примера здесь приведена функция плотности вероятности для двух атомов серебра в минерале Ag₄MnSb₂S₆ [45] (Рис. 2). В настоящее время Международным союзом кристаллографии рекомендовано использование так называемого разложения Грэма-Шарлье. Согласно [46] гармонический температурный фактор может быть разложен в ряд, в котором четные члены являются действительными, а нечетные – мнимыми величинами. Выражения для такого температурного фактора весьма сложны и физический смысл отдельных компонентов ряда потерян (обычно учитывают производные первого и второго порядка с 10 и 15 ненулевыми компонентами С_{jklm} соответственно). Анализ таких температурных факторов проводят, как правило, графическими методами (Рис. 2).



Рис. 2. Негармоническая функция плотности вероятности для атомов серебра в минерале Ag₄MnSb₂S₆ при разных температурах [45].

Помимо теплового движения атомов к понижению интенсивностей по сравнению с рассчитанными в рамках кинематической теории дополнительно может приводить поглощение рентгеновского излучения кристаллом, зависящее от природы входящих в его состав атомов (как аддитивная функция массового коэффициента поглощения i-го атома), а также формы и размера кристалла:

$$A = V^{-1} \int_{V} e^{-\mu t} dV \tag{8}$$

где μ – коэффициент поглощения, t – путь луча в кристалле, V – объем кристалла. Наблюдаемое расхождение можно частично скомпенсировать введением соответствующей поправки, что в большинстве современных рентгенодифракционных экспериментов достигается анализом интенсивностей луча при вращении вокруг т.н. азимутального угла, или выбором кристалла изометрической формы и/или меньшего размера.

Немаловажный вклад в ослабление интенсивности рентгеновского излучения, рассеянного реальными кристаллами, вносит наличие в них различного рода дефектов, неизвестным образом распределенных по поверхности и объему. Это приводит к отклонениям экспериментально измеренных интенсивностей от теоретических для различных углов *θ*. Рассмотрение кристалла

блоков совокупности малых строением как co идеального кристалла, разориентированных друг относительно друга, позволяет минимизировать упомянутые отклонения введением поправки – фактора Лоренца ($L = 1/sin2\theta$), зависящего, как и поляризационный фактор в выражении (2) ($P = (1 + cos^2 2\theta)/2$), от угла θ . В ряде случаев (как правило, для высокосимметричных кристаллов неорганических соединений) может также наблюдаться существенное несовпадение экспериментально измеренных интенсивностей и предсказанных на основе кинематической теории для наиболее интенсивных дифракционных максимумов (т.н. сильных отражений) из-за наличия экстинкции, возникающей в результате двойной дифракции, которая в данной теории игнорируется. Экстинкция, поправку на которую в рентгенодифракционных экспериментах вводят как функцию одного уточняемого параметра – коэффициента экстинкции, в некотором роде аналогична возникновению дополнительного коэффициента поглощения. Она зависит от размера блоков (первичная экстинкция) в кристалле и их разориентирования друг относительно друга (вторичная экстинкция) и принимает разные значения для разных отражений. Экспериментально ее можно уменьшить путем использования кристаллов меньшего размера (по аналогии с поглощением) или разбиванием «крупных» блоков полировкой или закалкой кристалла, например, его помещением в поток жидкого азота с последующим быстрым изъятием.

Для «правильной» структурной модели измеряемые в рентгенодифракционном эксперименте интенсивности отражений должны быть как можно ближе к рассчитанным с учетом описанных выше поправок, и задача уточнения структуры сводиться к минимизации наблюдаемых отклонений методом наименьших квадратов (I \propto |F_{hkl}|²):

$$\Phi = \sum w (I_{obs} - |kF_{calc}|^2)^2$$
(9)

2

где *k* – коэффициент приведения к абсолютной шкале структурных факторов (т.н. шкальный фактор), *w* – весовой коэффициент, связанный с точностью измерения структурных амплитуд для слабых и сильных отражений.

Как правило, методы расшифровки структуры (среди которых наиболее часто используют прямой метод, основанный на «угадывании» фаз опорной группы отражений) позволяют определить положения тяжелых атомов в элементарной ячейке, вносящих наибольший вклад в интенсивность рассеяния рентгеновского излучения. Обнаружение более легких атомов (например, атомов водорода) представляет собой итерационную процедуру сопоставления функции распределения ЭП, вычисляемой по структурным факторам для известной на данный момент части структуры, с оцененной из экспериментально измеренных интенсивностей отражений. Последнее составляет основу обратной задачи, решаемой в рентгеноструктурном анализе.

В современных исследованиях оценка правильности полученной структурной модели базируется на статистических критериях [47], так называемых R-факторах и точности (добротности) подгонки GOF (GOOF или S). Стандартный R-фактор (R) принимает во внимание только расхождение между теоретически рассчитанными (|F_{obs}|) и экспериментально наблюдаемыми (|F_{calc}|) структурными амплитудами:

$$\boldsymbol{R} = \frac{\sum ||\boldsymbol{F}_{obs}| - |\boldsymbol{F}_{calc}||}{\sum |\boldsymbol{F}_{obs}|} \tag{10}$$

Аналогичная величина может быть рассчитана по квадратам структурных амплитуд (F_{hkl}^2) или по интенсивностям отражений (I, R_{bragg}). Так как вклад отражений с разной интенсивностью в величину R-фактора неравноценен, зачастую используют весовой R-фактор (wR_2 или R_w):

$$wR_{2} = \sqrt{\frac{\sum w(F_{obs}^{2} - F_{calc}^{2})^{2}}{\sum w(F_{obs}^{2})^{2}}}$$
(11)

где w – весовой коэффициент. Значения R_F и R_w оценивают как для всех измеренных отражений, так и для группы наиболее сильных, интенсивность которых в два или четыре раза превышает величину их стандартного отклонения. Допустимая величина R-факторов во многом определяется величиной максимального угла θ , хотя по своему смыслу они должны стремиться к 0. В дополнение к R-факторам, которые не отражают надежность структурной модели

с точки зрения процедуры минимизации отклонений методом наименьших квадратов, обычно используют величину добротности подгонки (GOF, *goodness of fit* в англоязычной литературе), которая должна стремиться к 1. Слишком низкое значение GOF указывает на наличие большого числа отражений, интенсивность которых сопоставима с ошибкой ее измерения (см. также [48]):

$$GOF = \frac{\sqrt{\sum w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}}{N_r - N_p}$$
(12)

где N_r – число отражений, используемых для уточнения, а N_p – число уточняемых параметров. Последние обычно включают координаты симметрически независимых атомов (3), их анизотропные тепловых параметры (6) и шкальный фактор (из выражения (9)). К ним могут также добавиться коэффициент экстинкции, заселенности атомных позиций (например, для разупорядоченных фрагментов структуры) и проч. Как правило, уточняемых параметров должно быть хотя бы в десять раз меньше числа отражений.

Кроме статистических критериев правильности (или «качества») структурной модели дополнительно могут быть использованы и другие, например, максимальное / минимальное значения остаточной электронной плотности, отсутствие аномалий в тепловых параметрах (U < 0 или U >> 0) или серьезных разногласий между |Fobs| и |Fcalc| для отдельных отражений (например, из-за неучтенной экстинкции), среднеквадратические погрешности измерения длин связей и т.п. В современных рентгенодифракционных исследованиях, результаты которых представляют В электронной форме В виде кристаллографического информационного файла (CIF [49]), этот процесс по большей части автоматизирован (например, благодаря программе PLATON [50] или ее онлайн-версии http://journals.iucr.org/services/cif/checkcif.html), что, однако, специалиста в не отменяет необходимость экспертного мнения области рентгеноструктурного анализа, как и 30 лет назад [51].

1.2. Основы прецизионных рентгенодифракционных исследований

Распределение ЭП в кристалле, получаемое при решении обратной задачи рентгеноструктурного анализа, содержит в себе информацию не только о положениях и типах атомов (которые отвечают ее максимумам), но и характере взаимодействий между ними. Анализ последних требует несколько иной методологии рентгенодифракционного эксперимента [52], направленной на точное измерение интенсивностей большого числа отражений. В первую очередь, необходимым становится получение массива рентгенодифракционных данных с большим угловым разрешением, т.е. большими значениями угла θ (например, $\theta >$ 50° для МоКа излучения). В этом случае основной вклад в атомные факторы рассеяния (Рис. 1) вносят остовные электроны, число которых больше числа валентных электронов уже для элементов третьего периода. Начиная с 70-ых годов, данный факт используется для более точного определения координат атомов, поскольку остовные электроны сконцентрированы в небольшой области пространства вокруг ядра атома, в ходе так называемого высокоуглового уточнения [15] ($\theta > 30-40^{\circ}$), легшего в основу первых прецизионных исследований. Наблюдение отражений при больших углах в тесно связано с необходимостью перехода к низкотемпературным экспериментам, позволяющим уменьшить тепловое движение атомов и связанные с ним эффекты (ангармонизм и диффузное рассеяние [16]) с сопутствующим увеличением соотношения сигнал/шум для высокоугловых отражений, к более ярким источникам рентгеновского излучения [24] и детекторам с большим динамическим диапазоном [53].

С другой стороны, вклад валентных электронов, участвующих в образовании химических связей, в рассеяние рентгеновского излучения атомом начинает доминировать лишь при малых значениях угла θ (Рис. 1), поэтому очень важно оценить интенсивности соответствующих отражений как можно более точно. На современном техническом уровне это достигается многократным измерением одних и тех же отражений с последующим усреднением полученных

значений интенсивности. Данная процедура дополнительно позволяет лучше рассчитать поправку на поглощение кристаллом рентгеновского излучения, в противном случае приводящее к появлению остаточных максимумов ЭП, а также искажению величин анизотропных параметров смещений. Это особенно неорганических соединений, содержащих атомы для актуально тяжелых элементов (начиная с четвертого периода) [54]. Они же и более подвержены экстинкции, что с учетом высокой симметрии их кристаллов может заметно исказить информацию о распределении валентных электронов, содержащуюся всего лишь в нескольких малоугловых отражениях. К сожалению, предлагаемые варианты решения данной проблемы (см. выше) закономерно приведут к понижению интенсивности более слабых отражений при больших углах θ .

В прецизионных рентгенодифракционных исследованиях гораздо больше внимания уделяется и инструментальным погрешностям, например, внесением эмпирических поправок на диффузное рассеяние рентгеновских лучей [55], вызывающее ошибки В определении тепловых параметров атомов И соответствующих им максимумов электронной плотности, или на проникание фотонов с низкой энергией через многослойную фокусирующую оптику [56], искажающих интенсивность некоторых отражений (другой способ борьбы с которым – уменьшение интенсивности рентгеновского излучения с помощью алюминиевой фольги [57]).

Однако выделение прецизионных рентгенодифракционных исследований в отдельную область рентгеноструктурного анализа в первую очередь связано не с методологическими аспектами, а с отходом от модели *сферического атома,* которая не учитывает перераспределение электронов за счет образования атомами химических связей или наличия у них неподеленных электронных пар. Попытки их асферического описания предпринимались еще в 60-х годах [58; 59; 60], но широкое распространение получила предложенная чуть позже модель Хансена и Коппенса [11], активно используемая в современных прецизионных исследованиях. В рамках данной модели распределение ЭП в элементарной

21

ячейке представляет собой суперпозицию независимых атомных вкладов – *псевдоатомов* [58]:

$$\boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{r}) = \sum_{i} \boldsymbol{\rho}_{i}(\boldsymbol{r}) \tag{13}$$

Функция ЭП каждого псевдоатома ρ_i состоит из двух сферически-симметричных компонентов, отвечающих остовным и валентным электронам (как в модели сферического атома), и асферического вклада $\rho_d(\kappa' r)$, описывающего «деформацию» валентных оболочек:

$$\rho_{atom}(r) = P_{core}\rho_{core}(r) + P_{val}k^3\rho_{val}(\kappa r) + \rho_d(\kappa' r)$$
(14)

где $\rho_{core}(r)$ и $\rho_{val}(\kappa r)$ – табулированные сферически-симметричные функции, рассчитанные для изолированных атомов методом Хартри-Фока [44] или его релятивистского варианта [61; 62]. Асферическая составляющая $\rho_d(\kappa' r)$ псевдоатома в модели Хансена-Коппенса (называемой еще *мультипольной*) задается при помощи мультипольного разложения и представляет собой комбинацию радиальных функций R₁ и сферических гармоник y_{lm} :

$$\rho_d(\kappa' r) = \sum_l k'^3 R_l(\kappa' r) \sum_{m=-l}^l P_{lm} y_{lm}(r/r)$$
(15)

выражение – прямой аналог решения уравнения Шредингера для Это водородоподобного атома в рамках приближения Борна-Оппенгеймера. В качестве радиальных используются функции слейтеровского или гауссового типа, полученные из квантовохимических расчетов изолированных атомов, в том числе с применением теории функционала плотности [61; 62]. Сферические гармоники являются в общем случае решениями уравнения Лапласа, которые задаются достаточно сложным образом с использованием присоединённых полиномов Лежандра в сферических координатах (см., например, [63]). Однако в модели Хансена-Коппенса используются действительные функции этого типа мультиполи (монополи, диполи, квадруполи и т.д.). В зависимости от величин *l* и m ($m = 0, \pm l$), принимающих целочисленные значения, их графическим аналогом будут орбитали s, p, d, f и т.д. Из практических соображений мультипольное разложение обычно ограничивают сферическими гармониками с *l* = 4 (или гексадекаполями), сравнить с обрывом Фурье-ряда что можно В

рентгеноструктурном анализе. В редких случаях, когда атом в кристалле занимает позицию с кубической симметрией, вместо сферических гармоник используются кубические (см., например, [64]).

Выражения (13) – (15) позволяют получить распределение ЭП в кристалле в аналитическом виде при уточнении заселенностей сферически-симметричной валентной оболочки P_{val} и описывающих ее деформацию мультипольных параметров P_{lm} (которые в сумме с фиксированным значением P_{core} равны общему числу электронов в атоме) вместе с соответствующими коэффициентами расширения-сжатия κ и κ' (в теории по одному для каждого l [65]) по структурным факторам, получаемым в прецизионном рентгенодифракционном ЭП эксперименте. Такое распределение является статическим (т.е. «отделенным» от теплового движения обратной сверткой) в противоположность динамическому, которое дает суммирование структурных амплитуд в обычных рентгенодифракционных исследованиях, и его можно напрямую сравнивать с распределением ЭП, рассчитанным квантовохимическими методами [66]. В отличие от принятой в рентгеноструктурном анализе сферической модели атома с анизотропным приближением теплового движения, использующей до 10 параметров на атом (с учетом заселенности его позиции), в модели Хансена-Коппенса число уточняемых параметров может достигать 66 (из которых 25 описывают ангармонизм теплового движения с помощью разложения Грэма-Шарлье), что требует измерения гораздо большего числа структурных факторов, достигаемого в прецизионных экспериментах.

Несмотря на популярность мультипольной модели (компромисс между гибкостью и «локальностью»), она не лишена недостатков [67], главный из которых связан с использованием функций, центрированных на атомах (причем диффузных и поэтому перекрывающихся с соседними). Это ухудшает точность описания ЭП в области химических связей, особенно в металлоорганических и координационных соединениях, где оно очень пологое [68]. Если решение данной проблемы возможно только при полном отказе от концепции псевдоатомов, то остальные недостатки мультипольной модели Хансена-Коппенса в некоторой

мере учтены в ее модификациях. Например, недостаточную гибкость широко используемых на данный момент радиальных функций R₁ компенсируют использованием табулированных параметров расширения-сжатия к' (kapparestricted multipole model в англоязычной литературе), полученных ИЗ мультипольного уточнения по теоретическим (т.е. свободным от ошибок эксперимента) структурным факторам [69]. Лежащее в основе стандартной мультипольной модели приближение «замороженного остова» (frozen-core approximation) не учитывает деформацию остовных электронов атома при образовании им химических связей, что может вызвать проблемы при описании ЭП для тяжелых элементов, в которых остовных электронов много больше валентных. Их устраняют уточнением заселенности остовных электронов (P_{core}) вместе с соответствующим коэффициентом расширения/сжатия (k³_{core}) в рамках расширенной модели Хансена-Коппенса (extended multipole model в англоязычной литературе) [70]. Вклад остовных электронов в ЭП псевдоатома можно дальше разделить на две [71] или больше [72] составляющих (метод разделенных остовных оболочек, split-core) вплоть до уточнения каждой электронной оболочки атома по-отдельности [30] (в виде сферического и асферического вклада, задаваемого аналогичным мультипольным разложением). Фактически, такая процедура предполагает уточнение нескольких атомов, находящихся в одной и той же позиции, что может затруднить дальнейший анализ распределения ЭП [71]. К сожалению, это автоматически подразумевает и колоссальный рост числа необходимых структурных факторов, что не всегда достижимо даже В современных прецизионных экспериментах.

Гибкость описания функции ЭП в кристалле, предоставляемая стандартной мультипольной моделью И ee расширенными вариантами, не означает автоматического получения «реалистичных» результатов. С методологической точки зрения свободное уточнение всех возможных параметров методом наименьших квадратов может быть численно нестабильным из-за корреляций заселенностями мультиполей И ангармоническими между тепловыми параметрами атомов или привести к переходу в ближайший минимум, в котором

значения некоторых параметров далеки от физически осмысленных, несмотря на низкие величины R-факторов и максимума/минимума остаточной ЭП. Соответственно, обязательным становится наложение ограничений [73] на заселенности мультиполей с учетом приближенной симметрии позиции атома (*local symmetry constrains*) или приравнивание параметров для атомов в одинаковом химическом окружении (*chemical constrains*).

Мультипольная модель также позволяет провести уточнение несколькими возможными путями, например, уточнить все параметры одновременно или блоками (blocked refinement в англоязычной литературе), варьируя сначала одни, а потом другие группы параметров. Из-за этого данные о химической связи в кристалле одного и того же соединения иногда разнятся в зависимости от того, какая научная школа выполняла эти исследования (например, [74] и [75]). Отдельная проблема – описание ЭП атомов водорода, обладающих низкой способностью к рассеиванию рентгеновских лучей, которая становится пренебрежимо малой уже при небольших значениях $sin\theta/\lambda$ (Рис. 1). В современных прецизионных исследованиях [76] их положения и изотропные тепловые параметры обычно определяют с использованием атомного фактора рассеяния Стюарта [77] в ходе высокоуглового мультипольного уточнения (например, $sin\theta/\lambda$ < 0.6 Å⁻¹) с последующим удлинением X-H связи до табулированного значения из нейтронографии [78]. Анизотропные тепловые параметры атомов водорода, которые важно учитывать для корректного описания связей даже без их участия [79], традиционно оценивают при помощи метода Shade [80], основанного на анализе большого набора нейтронографических данных для родственных соединений (хотя существуют и другие подходы [81]). Например, уточнение параметра расширения-сжатия к с фиксированным стандартным расстоянием Х-Н [78] и последующее уточнение позиций атомов водорода при фиксированном значении к позволило получить их анизотропные тепловые параметры, почти не отличающиеся от нейтронографических [82]. Из мультипольных параметров для атомов водорода, как правило, уточняют заселенности монополя, диполя и квадруполя, направленного вдоль линии связи

25

[76; 82]; в качестве соответствующих им параметров κ' (а иногда и κ) берут значения, рассчитанные теоретически [69]. Похожая ситуация наблюдается и для катионов щелочных и щелочноземельных металлов, что также связано с малым вкладом их валентных электронов в рассеяние, который падает до нуля уже при $sin\theta/\lambda \sim 0.15$ Å⁻¹. Это не позволяет уточнять для них заселенности мультиполей и, как правило, вклад сферически-симметричной валентной плотности P_{val} и ее параметр расширения-сжатия κ . Последние удавалось уточнить в редких случаях, например, для K⁺ [83]) при использовании атомного фактора рассеяния, соответствующего нейтральному атому, или для Cs⁺ при помощи описанного выше метода разделенных остовных оболочек [30].

С тепловыми параметрами атомов связан еще один проблемный момент, поскольку в мультипольное уточнение можно добавить их ангармоническое описание в рамках формализма Грэма-Шарлье (с помощью 25 дополнительных уточняемых параметров [84]). Хотя это позволяет более корректно описать статическое распределение ЭП в кристалле (Рис. 3) [82; 85], его зачастую используют для уменьшения значений R-фактора и остаточной ЭП даже в тех случаях, когда ангармонические колебания атомов в действительности отсутствуют.

Зависимость результатов мультипольного уточнения от выбора уточняемых параметров и процедуры их уточнения усугублялась отсутствием до недавнего времени объективных критериев оценки достоверности получаемой таким образом функции ЭП. При этом до сих пор при оценке результатов мультипольного уточнения немалую роль играют не статистические критерии, а субъективные, основанные на опыте и знаниях отдельных специалистов. В целом, достоверность и качество структурной модели определяются точно так же, как и в случае обычных рентгенодифракционных экспериментов, то есть с помощью величин R-факторов, GOF и максимумов/минимумов остаточной ЭП. Помимо них в прецизионных исследованиях также принято анализировать анизотропные тепловые параметры атомов с помощью теста Хиршфельда на жесткость связи [86]. Согласно ему, для двух связанных друг с другом атомов амплитуды колебания вдоль линии связи должны быть приблизительно одинаковыми. Для близкой значение атомов массы максимально допустимое разницы ИХ среднеквадратичных атомных смещений составляет 10⁻³ Å², существенное превышение которого указывает на недостаточно корректное описание «асферичности» ЭП или наличие неучтенного разупорядочения.



Рис. 3. Распределение остаточной ЭП вокруг атомов фосфора и серы [85] с учетом ангармонизма их колебаний (справа) и без него (слева) при разных температурах; красным отмечены области отрицательных значений, зеленым – положительных. Рядом приведены диаграммы $\rho_0(d^f)$ (см. ниже).

Кроме этого, важную роль исторически играет визуальный анализ деформационной электронной плотности (ДЭП), представляющей собой разность между экспериментальным распределением ЭП и суперпозицией невзаимодействующих сферически-симметричных атомов, помещенных в те же позиции, которые они занимают в кристалле (т.н. *модель прокристалла* или, в общем случае, *промолекулы* [87]):

$$\Delta \boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{\rho}_{\rm MM}(\boldsymbol{r}) - \boldsymbol{\rho}_{IAM}(\boldsymbol{r}) \tag{16}$$

где $\rho_{MM}(\mathbf{r})$ и $\rho_{IAM}(\kappa \mathbf{r})$ – статические функции распределения ЭП, полученные из мультипольного уточнения и при использовании модели сферического атома

соответственно. Как результат, распределение ДЭП является статическим (т.к. из него «исключены» эффекты теплового движения) и его можно напрямую сравнивать с получаемым из квантовохимических расчетов. В обоих случаях оно должно более-менее отвечать распространенным представлениям о характере химической связи, т.е. иметь максимумы на ковалентных связях и в области неподеленных электронных пар, а у атомов d-элементов – напоминать d-орбитали и т.д. Функция ДЭП не страдает от конечного разрешения экспериментального набора структурных факторов (т.е. обрыва Фурье-ряда), однако она зависит от выбора модели промолекулы, который в некоторой степени произволен (например, используются атомы в том или ином валентном состоянии).

Это привело к тому, что со временем большую популярность приобрели прямые методы анализа статического распределения ЭП, для чего в настоящее время с успехом применяются топологические подходы [88], в первую очередь – квантово-топологическая теория «Атомы в молекулах» Р. Бейдера [5]. В ее основе лежит физически обоснованное разделение функции ЭП в реальном пространстве на неперекрывающиеся области, каждая из которых однозначным образом соответствует определенному атому (т.н. атомный бассейн). Для каждого такого набор свойств, включающий объем, атома можно оценить заряд, моменты и проч., интегрированием соответствующих электростатические функций по атомному бассейну. В этой теории взаимодействия между атомами тесно связаны с топологией функции распределения ЭП – набором и типами критических точек (КТ), в которых ее градиент равен нулю. Наличие седловой КТ(3,-1) и проходящей через нее градиентной траектории (т.н. точки критической точки связи и связевого пути) является необходимым условием существования химической связи или в общем случае стабилизирующего межатомного взаимодействия между парой атомов, хотя в последнее время их связывают с каналами обменно-корреляционной энергии (именуемые privileged *exchange channels* в англоязычной литературе) [89]. Другие типы критических точек носят названия КТ(3,-3) – локальный максимум, отвечающий положению ядра (хотя в нем функция ЭП имеет разрыв, ее топология идентична локальному

КТ(3,+3) – локальный минимум, отвечающий образованию максимуму), клеточной структуры, а также КТ(3,+1) – седловая точка цикла. Все градиентные линии ЭП, берущие начало в бесконечности, заканчиваются в КТ(3,-3), поэтому таким точкам (т.е. ядрам атомов) приписывается роль аттракторов векторного поля. Совокупность градиентных траекторий, заканчивающихся в КТ(3,-3), определяет атомный бассейн [5]. Значения ЭП и производных от нее функций (например, лапласиана, плотности электронной энергии [90], эллиптичности и т.п.) в критических точках КТ(3,-1) связи позволяют описать характер межатомных взаимодействий, а в некоторых случаях – и оценить их энергию, например, при помощи полуколичественной корреляции с величиной плотности кинетической энергии [91] или полученной на ее основе [92] плотности потенциальной энергии в КТ(3,-1) [93; 94; 95]. Хотя корректность оцениваемых таким образом энергий и возможность их использования для количественного межмолекулярных взаимодействий описания вкладов индивидуальных В кристалле ставится под сомнение [96], их суммарная энергия неплохо воспроизводит рассчитанную энергию связывания, квантовохимическими методами, или энтальпию сублимации, измеренную экспериментально [97; 98; 99], для соединений различной химической природы.

Кроме этого, статическое распределение ЭП может быть использовано для получения функции электростатического потенциала, функции кинетической плотности электронной энергии [100] и связанных с ней функций ELF [101], LOL [102], связывающей энтропии [103], заселенностей d-орбиталей переходных металлов [104; 105], дипольных (и более высоких мультипольных) моментов молекул [106], а также для оценки энергии электростатического взаимодействия между ними в кристаллах [107]. Соответствующие параметры, особенно если они противоречат «химической логике», результатам квантовохимических расчетов и другим экспериментальным данным, также могут служить критерием «адекватности» модели ЭП (reasonableness test), полученной из мультипольного уточнения рентгенодифракционных данных.

В последнее время все большее распространение получают статистические критерии [108], среди которых диаграммы нормального распределения (normal probability plot в англоязычной литературе) исторически являются одним из самых первых методов анализа ошибок в экспериментальных данных [109]. В его основе лежит тот факт, что любому реальному распределению величин DR (в рентгеноструктурном анализе это отношение $F_{obs}^2 - F_{calc}^2$ к квадрату стандартного отклонения σ) может быть противопоставлено распределение, ожидаемое для этих же величин, например, исходя из гипотезы об их нормальном распределении. Графически это можно представить в виде диаграммы, в которой по оси ординат отложены ожидаемые величины DR, а по оси ординат – их экспериментально измеренные значения. Если распределение ошибок является гауссовым, т.е. имеет «случайный» характер, то график представляет собой прямую, соответствующую побочной диагонали с небольшими отклонениями в областях, близких к правому левому нижнему и правому верхнему углам диаграммы. Заметные отклонения от диагонали (Рис. 4) свидетельствуют о наличии систематических ошибок, вызванных «качеством» монокристалла, инструментальными погрешностями, проблемами обработки первичной данных или неудачным описанием ЭП в пренебрежением уточняемой модели (например, определенными расширения/сжатия, мультипольными параметрами, множителями ИХ ангармонизмом тепловых колебаний и т.п.).



Рис. 4. Диаграмма нормального распределения для эстрона [52].

Более оценки распространенным методом качества прецизионных рентгенодифракционных данных или полученного на их основе распределения ЭП являются диаграммы DRK-plot [52], вероятно, из-за того, что не требуют углубленных знаний в области статистических методов анализа. Они представляют собой простую зависимость $\sum F_{obs}^2 / \sum F_{calc}^2$ от разрешения $sin\theta/\lambda$, которая в идеальном случае не должна отличаться от единицы. Однако в виду того, что в любом эксперименте и в любой модели обязательно есть какие-нибудь погрешности, которые нельзя устранить, то допускаются небольшие отклонения от единицы (в пределах 2%). Но если отклонения превышают 5%, это говорит об ошибочности либо рентгенодифракционных данных, либо модели распределения ЭП. В качестве такого примера на Рис. 5 приведена диаграмма зависимости $\sum F_{obs}^2 / \sum F_{calc}^2$ от $sin\theta/\lambda$ для эстрона [52], наглядно демонстрирующая, что основные ошибки наблюдаются для отражений на больших углах θ и связаны с «переоценкой» их интенсивностей.



Рис. 5. Диаграмма DRK-plot для эстрона [52].

Еше олин тип диаграмм, применяемых В прецизионных рентгеноструктурных исследованиях [108], предложен специалистом в области рентгеноструктурного анализа макромолекул [110]. Для них особенно остро стоит проблема усреднения интенсивности эквивалентных отражений, поскольку кристаллы белков и других макромолекул могут разрушаться под действием синхротронного излучения, применение которого них практически для обязательно из-за их слабой отражающей способности. Если предположить, что массив рентгенодифракционных данных подчиняется распределению Пуассона, то величина σ каждого отражения связана с инструментальной ошибкой его измерения $\sigma_{counting}$ и двумя константами K₁ и K₂, зависящими от типа детектора и программного обеспечения, используемого для усреднения интенсивностей: $\sigma =$ $K_1 \sigma_{counting}^2 + K_2 I^2$. График зависимости І/ σ от І (или, как ее еще называют, диаграмма (I/σ)^{asymptotic}) представляет собой сигмоидальную кривую, проходящую от нижнего левого до верхнего правого угла координатной плоскости (Рис. 6, слева). Заметные отклонения от этой кривой могут свидетельствовать о нарушении синхронизации при вращении образца вокруг оси ф гониометра в режиме «непрерывного» сканирования, а наличие у нее асимптотического предела в середине координатной плоскости – об ошибках в измерении интенсивности отражений (Рис. 6, справа). Одной из причин таких ошибок может быть динамический диапазон детектора, которого недостаточно для измерения интенсивности сильных отражений.



Рис. 6. Диаграммы (І/σ)^{аsymptotic} для «хорошего» (слева) и «плохого» (справа) массива рентгенодифракционных данных [110].

Еще одним статистическим методом выявления систематических ошибок в прецизионных рентгенодифракционных экспериментах является анализ графиков условной вероятности (BayCon plots) [111; 112; 113]. В его основе лежит предположение, что значение функции отклонений (ξ), описывающей отношение разности между наблюдаемой и рассчитанной интенсивностью отражений (I₀-I_c) к стандартного отклонения $\sigma(I_0),$ не зависит значению ОТ разрешения, интенсивности наблюдаемых отражений или иных характеристик эксперимента. В качестве примера на Рис. 7 приведена диаграмма зависимости *ξ* от разрешения рентгенодифракционных данных $sin\theta/\lambda$ для рокситромицина [111], которая представляет собой двумерный массив точек. Если бы интенсивности всех отражений были измерены одинаково точно, то область диаграммы должна была быть равномерно заполнена точками. Однако в случае рокситромицина наблюдается их «сгущение» в нижнем правом углу и «разрежение» – в верхнем. Подобный характер диаграммы связан с погрешностями В усреднении

эквивалентных и многократно измеренных отражений с малыми значениями $sin \theta / \lambda$ возможно из–за того, что некоторые из них попали на периферийные области детектора.



Рис. 7. График зависимости $\xi = f(sin \theta/\lambda)$ для рокситромицина [111].

Однако наибольшее признание получил так называемый анализ остаточной плотности (residual density analysis, RDA) [114], основанный на применении метода максимальной энтропии. В нем предполагается, что для правильной структурной модели распределение остаточной ЭП является гауссовым, т.е. имеет «случайный» характер (не содержит максимумы и/или минимумы, сконцентрированные вблизи определенной области, например, у атома хлора). Предложенный подход к анализу остаточной плотности предполагает расчет объема областей, ограниченных трехмерной изоповерхностью с определенным значением остаточной ЭП (р₀). В случае совершенной структурной модели распределение остаточной ЭП не несет полезной структурной информации ($\rho_0 =$ 0), и ее несовершенство в виду систематических ошибок приводит к уменьшению объема изоповерхностей с величиной $\rho_0 = 0$ по сравнению с изоповерхностями с

 $\rho_0 \neq 0$. Результаты такого анализа представляют в виде диаграммы, описывающей зависимость фрактальной размерности d^{f} от ρ_0 , которая позволяет в наглядном виде оценить, насколько характер распределения величин остаточной ЭП отличается от гауссового. Это можно проиллюстрировать на примере S(N'Bu)₃ (Рис. 8). Для кристалла данного соединения авторами был рассчитан массив идеализированных структурных факторов с разрешением $sin\theta/\lambda = 1.14$ Å⁻¹, в который затем вносились случайные ошибки (величина внесенного «шума» устанавливалась параметром ρ_1). Увеличение вклада «ошибочных» структурных факторов (Рис. 8), эмулирующее экспериментальные погрешности, приводило к ярко выраженному увеличению ширины кривой распределения ошибок. Аналогичным образом характер зависимости d^{f} от ρ_0 отражает и «адекватность» различных параметров в мультипольной модели Хансена-Коппенса. Например, при произвольном изменении параметров к или величины заселенности монополя она становится заметно асимметричной.



Рис. 8. Диаграмма $\rho_0(d^l)$ для разных значений ρ_1 , равных 0 (черный прямоугольник), 0.222 (красные точки), 0.444 (зеленые треугольники) и 0.888 (синие ромбы).

Одним из последних нововведений в области статистических критериев качества прецизионных рентгенодифракционных данных является недавно разработанный метод их перекрестной проверки (cross-validation в англоязычной литературе) [73]. Авторы предложили разбивать эти данных на несколько частей, одна из которых (обучающая выборка) используется для определения «модели» ошибок, а остальные – для ее проверки путем постепенного добавления/удаления уточняемых параметров, ограничений с учетом локальной симметрии атомов и/или разрешения. Затем в качестве обучающей выборки берется другая часть массива данных, и процесс повторяется итеративно. Основная задача такой перекрестной проверки – выбор оптимальной стратегии мультипольного уточнения, которая не использует слишком много уточняемых параметров (overfitting) [73]. Хотя свободное уточнение большего числа параметров по рентгенодифракционным данным уменьшает факторы расходимости и значения остаточной ЭП, полученные таким образом значения могут не иметь физического смысла, а модель распределения ЭП – соответствовать локальному минимуму. Результаты перекрестной проверки представляют в виде «шашлычных» (shashlik*like*) диаграмм изменения параметров расходимости в зависимости от уточняемых параметров и/или накладываемых ограничений (Рис. 9). Они позволяют определить, уточнение каких параметров действительно приводит к более «адекватной» модели распределения ЭП, однако практически ничего не говорят о качестве самого массива рентгенодифракционных данных. Эта задача решается совместным использованием нескольких из описанных выше статистических критериев.


Рис. 9. Пример «шашлычной» диаграммы для антрацена [115].

Несмотря на все многообразие инструментов для оценки качества функции ЭП, получаемой из прецизионного рентгенодифракционного эксперимента, они лишь позволяют установить наличие инструментальных погрешностей или природу проблем, связанных с качеством кристалла, и частично устранить некоторые ИЗ них (например, диффузное рассеяние или поглощение рентгеновского излучения) внесением соответствующих поправок. С другой стороны, тепловое движение атомов или их разупорядочение и вызванная этим низкая отражающая способность образца не позволяют достичь углового разрешения, необходимого для получения «надежного» распределения ЭП в рамках мультипольного уточнения рентгенодифракционных данных. Особенно проблема стоит для материалов со свойствами остро эта (например, транспортными), которые обусловлены сосуществованием двух атомов в одной позиции или ее частичным заселением, и биомакромолекул из-за их большого

размера, наличия подвижных фрагментов и разупорядоченных областей. К ее решению (и в качестве побочного продукта – некоторой формализации процесса мультипольного уточнения) привело появление подходов, в которых деформацию атома в результате образования им ковалентных связей описывают при помощи мультипольных параметров (P_{lm} , P_{ν} , к и к'), взятых из проведенных ранее прецизионных рентгенодифракционных исследований соединений, кристаллы которых не страдают от указанных ограничений. Такое описание функции ЭП в кристаллах получило по аналогии с моделью сферического атома название *модели переносимого асферического атома* (*transferable aspherical atom model* в англоязычной литературе) [116].

1.3. Экспериментальные базы данных мультипольных параметров

В основе указанной модели лежит идея переносимости мультипольных параметров для атома, находящегося в одинаковом химическом окружении (например, атом азота в нитрогруппе) в разных молекулах. Она неразрывно связана с центральной концепцией в химии, согласно которой определенные атомы или группы атомов (функциональные группы) придают соединениям характерные химические и физические свойства и позволяют предсказать их поведение в химических реакциях [88]. Это, в свою очередь, означает, что атомы и образованные ими функциональные группы в разных молекулах в значительной степени сохраняют присущее им распределение ЭП, которое можно описать при в мультипольной помощи псевдоатомов модели Хансена-Коппенса (или дискретных атомных вкладов в рамках упомянутой выше теории Бейдера «Атомы в Молекулах» [117]). Идея переносить именно мультипольные параметры вошла в практику рентгенодифракционных исследований [6], в первую очередь, благодаря наличию в мультипольной модели локальной системы координат для каждого псевдоатома [118], что позволяет выбрать для него локальные оси в разных молекулах однозначным образом и свести к минимуму число мультипольных параметров, описывающих его ЭП, за счет наложения ограничений с учетом приближенной симметрии позиции [73]. Перенос этих параметров в неизменном виде в другую молекулу, в которой атом имеет точно такое же химическое окружение (т.е. образует аналогичные по природе ковалентные связи с теми же самыми атомами), по сути, является их нормировкой на наиболее вероятные значения [119]. Последующее уточнение позиционных и тепловых параметров, в дальнейшем получившее название *модели переносимого асферического атома* [116], дает ей ряд преимуществ не только перед моделью сферического атома, но и перед мультипольным уточнением. С одной стороны, в модели переносимого асферического атома уточняются те же параметры, что и в стандартном рентгенодифракционном эксперименте, направленном на установление структуры соединения, однако она позволяет учесть вероятное перераспределение ЭП за счет образования атомами химических связей или наличия у них неподеленных электронных пар. Соответственно, такой подход не требует привлечения, отличающихся большим размером, низкой отражающей способностью или наличием разупорядочения.

Первым примером подобного исследования считается работа Брока с соавт. [120], которые использовали псевдоатомы, полученные в прецизионном рентгенодифракционном эксперименте для перилена, для повышения точности анизотропных тепловых параметров в кристаллах родственных ему антрацена и Логическим базы нафталина. развитием этой идеи стало появление экспериментальных мультипольных параметров [118], содержащей заселенности P_{val} , P_{lm} до l = 3 и соответствующие им коэффициенты расширения/сжатия (к и к' для В выражении (15)атомов малых пептидов. Авторы перенесли соответствующие параметры на атомы в таком же химическом окружении в олигопептидах [118; 121], низкая отражающая способность которых (даже при d < 1 Å, что для макромолекул не всегда достижимо) делала их не пригодными для проведения прецизионных рентгенодифракционных исследований. Возникающая при этом проблема электронейтральности молекулы олигопептида, связанная с переносом заселенностей монополей для атомов из разных пептидов, решалась авторами либо их фиксированием [118] на значения для нейтральных атомов или

их уточнением по доступным исследователю экспериментальным данным [121]. Предложенный подход, основанный на использовании базы данных, позволил описать распределение ЭП в кристаллах интересовавших олигопептидов с точностью, которая по базовым критериям качества уточнения (R-фактору, значениям остаточной ЭП, нарушениям теста Хиршфельда на жесткость связи и «разумностью» анизотропных тепловых параметров) значительно превышала модели сферического атома. Дальнейшее распространение таковую ДЛЯ указанного подхода на белки [122], в том числе с разупорядоченными фрагментами (не говоря уж о молекулах сольватной воды [123]), сделало возможным не только более точно устанавливать их структуру, но и впервые получить распределение электростатического потенциала, играющего важную роль в связывании белка с малыми молекулами (например, фармацевтического значения), из рентгенодифракционных данных [124].

Результатом этих исследований было создание «экспериментальной библиотеки мультипольных параметров атомов» (Experimental Library of Multipolar Atom Model, ELMAM [125]), встречающихся во всех 20 природных аминокислотах и образованных ими белках (Рис. 10). Каждая запись в библиотеке ELMAM представляла собой набор усредненных мультипольных параметров для химически-эквивалентных атомов (с учетом ограничений на приближенную симметрию для минимизации числа параметров, необходимых для описания ЭП) из мультипольного уточнения прецизионных низкотемпературных данных для ряда аминокислот и малых пептидов. Отнесение набора параметров к определенному атому проводилось по следующим критериям, характеризующим его химическое окружение: число и природа атомов, с которыми он образует ковалентные связи, и тип этих связей (одинарная, двойная, ароматическая). Проблема электронейтральности при их переносе из библиотеки ELMAM в интересующую молекулу решалась уже автоматически путем распределения избыточного (или недостающего) заряда поровну на каждый атом в молекуле. В белках, содержащих очень большое число атомов, это изменение оказывалось даже меньше стандартного отклонения в определении заселенности Pval для

малых молекул [123], что важно для корректной оценки электростатических свойств белков на основе соответствующих зарядов [123].



Рис. 10. Распределение деформационной ЭП для атомов углерода (а), азота (с) и кислорода (d) в пептидной группе, а также атома углерода фенильной группы (b) [125].

Во всех случаях использование библиотеки ELMAM при уточнении позиционных и тепловых параметров атомов по имеющимся в наличии

рентгенодифракционным данным позволяло получать более точную информацию биомакромолекул по сравнению co структуре стандартной моделью 0 сферического атома. Наиболее ярко это проявлялось в анизотропных тепловых параметрах и расстояниях Х-Н, когда их не фиксировали на стандартные нейтронографические значения (как традиционно принято в прецизионных исследованиях), а свободно уточняли [125]. Заселенности мультипольных параметров, взятые из библиотеки ELMAM, также оказались более хорошим начальным приближением (Рис. 11), чем модель сферического атома (которая в случаев приводила к локальному минимуму), для последующего ряде уточнения рентгенодифракционных мультипольного данных, разрешение которых это позволяло (при d < 0.7 Å) [123]. В дальнейшем такое приближенное распределение ЭП было предложено использовать уже само по себе для анализа особенностей химического связывания в белках, в том числе для описания межмолекулярных взаимодействий, определяющих их вторичную структуру [126].



Рис. 11. Распределение деформационной ЭП вокруг пептидной связи, полученное при переносе из библиотеки ELMAM (а) и после мультипольного уточнения рентгенодифракционных данных с использованием в качестве начального приближения перенесенных мультипольных параметров (b) и модели сферического атома (c) [123].

Со временем появилась более полная библиотека ELMAM2 [127], которая охватывает широкий круг органических соединений и может быть альтернативой мультипольному уточнению прецизионных рентгенодифракционных данных [128]. Она также позволяет получать более точное распределение динамической ЭП, которая в отличие от статической, описываемой при помощи мультипольной модели (выражения (13) – (15)), включает в себя эффекты теплового движения [129]). Новая версия библиотеки содержит усредненные мультипольные параметры для большего числа модельных соединений, для которых ранее были проведены низкотемпературные прецизионные исследования, в том числе с атомами (Z > 10), отсутствовавшими в ELMAM. Еще одно важное отличие от ELMAM связано с описанием водородных атомов в этих соединениях: помимо заселенностей монополя и квадруполя для них стали уточнять квадруполь, направленный вдоль линии Х-Н связи, а их тепловое движение рассматривать как анизотропное при помощи метода Shade [80]. Добавилась и возможность автоматизированного подбора и переноса мультипольных параметров ИЗ библиотеки ELMAM2 [130] с учетом химической природы атома, локальной симметрии, числа и типа ближайших соседей до второй (для атомов водорода) или до третей (для атомов кислорода) сферы, а также геометрических параметров (длин связей и валентных углов).

C учетом указанных нововведений библиотека ELMAM2 быстро превратилась в удобный инструмент в рентгенодифракционных исследованиях органических малых и макромолекул, который по всем параметрам превосходит модель сферического атома и практически не уступает мультипольному уточнению прецизионных данных, не страдая от их основных ограничений. Качество получаемой таким образом структурной модели можно подтвердить точно так же, как и в стандартном рентгенодифракционном эксперименте, то есть **R**-факторов значений остаточной ЭП, помощью И а достоверность С соответствующего распределения ЭП – с помощью всех описанных выше критериев, используемых современных прецизионных В исследованиях. Дополнительно его еще принято сопоставлять с результатами мультипольного

уточнения рентгенодифракционных разрешения (или данных высокого структурных факторов, рассчитанных для кристаллов методами квантовой химии; см. ниже) [127]. В основе такого сравнения может лежать численное значение ЭП или, что более наглядно, деформационной ЭП в каждой точке элементарной ячейки, индекс сходства (similarity index) двух тензоров анизотропных тепловых сходимости (agreement factor) параметров, коэффициент топологических параметров ЭП – значений различных функций в КТ(3,-1) связей – в рамках теории Бейдера «Атомы в Молекулах» [128]. Это также могут быть заряды атомов, оцениваемые из заселенности монополя P_{val} или при помощи интегрирования ЭП по атомным бассейнам, дипольные и квадрупольные моменты, распределение электростатического потенциала (в том числе по молекулярной поверхности), энергии электростатического взаимодействия и коэффициенты корреляции любого из приведенных параметров, полученных из двух моделей ЭП [127]. Несмотря на то, что во всех случаях мультипольное уточнение рентгенодифракционных данных высокого разрешения является предпочтительным, использование мультипольных параметров атомов ИЗ библиотеки ELMAM2 позволяет достаточно неплохо описать распределение ЭП в кристаллах органических соединений: от малых молекул до белков – и тем самым распространить подобные исследования на те объекты, для которых они были ранее не возможны.

Отдельно стоит упомянуть еще одну модификацию библиотек ELMAM и ELMAM2, которая позиционируется авторами [131] как самостоятельная база экспериментальных мультипольных параметров. В отличие от ELMAM и ELMAM2, учитывающих влияние кристаллического окружения на молекулы опосредованным образом (в первую очередь за счет того, что мультипольные параметры модельных соединений получены из экспериментальных данных для их кристаллов), она основана на использовании более крупных фрагментов, образующих устойчивые супрамолекулярные мотивы, так называемые синтоны. Отсюда и ее название – «фрагменты на основе синтонов» (или Synthon Based Fragment Approach, SBFA). Предполагалось, что эти фрагменты больше подходят

для описания часто встречающихся межмолекулярных взаимодействий, например, водородных связей [131], в которые вовлечены пептидные группы в белках, нуклеиновых кислотах и многих других биомакромолекулах (Рис. 12). В дальнейшем библиотека SBFA была расширена до синтонов, образованных более слабыми взаимодействиями, и до многокомпонентных систем [132], в том числе для изучения полиморфизма последних [133].

Очевидный недостаток SBFA по сравнению с описанным выше переносом мультипольных параметров из библиотек ELMAM и ELMAM2 – использование в качестве «строительных блоков» разумных с химической точки зрения (*chemically* фрагментов, выбор которых reasonable [132]) В значительной степени субъективен (Рис. 12). Это делает подход на основе SBFA менее универсальным и существенно ограничивает круг соединений, для которых он может применяться. За исключением работ единственной группы исследователей [131], которые и предложили данный подход, библиотека **SBFA** особого не получила распространения [134].



Рис. 12. Построение молекулы из модельных соединений (слева) и распределение деформационной ЭП в ней, полученное при переносе из библиотеки SBFA (справа) [131].

В конечном итоге появление библиотек экспериментальных мультипольных параметров имело большое значение, так как позволяло в некоторых случаях получать распределение ЭП для тех объектов, для которых прецизионные рентгенодифракционные данные недоступны (например, для белков с их подвижными фрагментами разупорядоченными областями), И a квантовохимические расчеты не всегда возможны (для тех же белков вследствие большого размера). Это также расширяет ИХ круг решаемых В рентгеноструктурном анализе и квантовой химии задач – от уточнения структур белков до изучения ИХ связывания малыми молекулами (например, С фармацевтического значения). область библиотек Однако применения экспериментальных мультипольных параметров все же ограничена тем, что кристаллы многих модельных соединений, необходимых для их дальнейшего пополнения, непригодны для проведения прецизионных рентгенодифракционных исследований. Кроме того, на результаты мультипольного уточнения могут влиять экспериментальные погрешности и «размывание» ЭП за счет теплового движения, которое не всегда удается отделить от статического распределения ЭП, описываемого при помощи мультипольной модели. Одним из путей решения указанных проблем является переход к мультипольным параметрам, полученным при использовании вместо массива прецизионных экспериментальных данных структурных факторов, рассчитанных методами квантовой химии. Следует отметить, что возможность рассчитывать структурные факторы существовала уже более 25 лет назад [135], однако хорошо работающие подходы и удобное программное обеспечение появились много позже.

1.4. Основы квантовохимических расчетов структурных факторов

Теоретические структурные факторы, для расчета которых нужна лишь информация о параметрах элементарной ячейки и координатах атомов в ней (и то не всегда [136]), активно используются в современных рентгенодифракционных исследованиях для подтверждения достоверности экспериментального распределения ЭП в кристалле [137]. Они не содержат ошибок, связанных с

46

образца (слабой отражающей способностью, разупорядочением, природой рентгеновского излучения, двойникованием проч.). поглощением И c погрешностями эксперимента (диффузным рассеянием рентгеновских лучей или прониканием фотонов с низкой энергией через многослойную фокусирующую оптику) или с тепловым движением атомов. Однако теоретические структурные факторы также страдают от конечного разрешения (ошибки обрыва Фурье-ряда), которое задается по желанию исследователя в зависимости от поставленной задачи (см., например, [138]), и неточностей, привносимых в соответствующее распределение ЭП мультипольной моделью Хансена-Коппенса [67], используемой для уточнения рентгенодифракционных данных. Это, с одной стороны, позволяет проводить сравнение теоретического и экспериментального распределения ЭП на одном уровне [137], а с другой – выявлять «артефакты», вызванные недостатками мультипольной модели [68; 136], при сопоставлении с результатами анализа волновой функции из квантовохимического расчета.

Теоретическая основа квантовохимических расчетов структурных факторов из функции распределения ЭП для кристалла была заложена уже в 60 – 70 годах прошлого века [135], однако детали ее реализации зависят от используемого базисного набора. Структурный фактор в базисе фракционных координат f(s), который зависит от вектора рассеяния *s*, определяемого при помощи индексов hkl (опущены для краткости), можно записать в следующем виде [139]:

$$f(s) = \int \rho(r) e^{(-isr)dr}$$
(17)

Соответственно, ЭП может быть выражена через сумму вкладов произведений элементов матрицы плотности $P^{g}_{\mu\nu}$ и атомных орбиталей χ^{0}_{μ} (с начальной точкой в **0**) и χ^{g}_{ν} (с начальной точкой, удаленной на **g** элементарных ячеек):

$$\boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\mu,\nu,g} \boldsymbol{P}_{\mu\nu}^{g} \boldsymbol{\chi}_{\mu}^{0} \boldsymbol{\chi}_{\nu}^{g}$$
(18)

Скомбинировав выражения (17) и (18), можно получить выражение для статического структурного фактора ($F_0(s)$), зависящего от величины элементов матрицы плотности $P^{g}_{\mu\nu}$ и статического интеграла рассеяния $I^{g}_{0\mu\nu}(s)$:

$$F_{0}(s) = \sum_{\mu\nu g} P^{g}_{\mu\nu} I^{g}_{\mu\nu}(s)$$
(19)

Последняя величина определяется областью интегрирования (то есть зависит от координат в явном виде) и может быть рассмотрена как произведение интегралов, вычисленных для каждой координаты:

$$I^{g}_{\mu\nu}(s) = I^{g_{\chi}}_{\mu\nu}(s_{\chi})I^{g_{\chi}}_{\mu\nu}(s_{\chi})I^{g_{z}}_{\mu\nu}(s_{z})$$
(20)

$$I_{\mu\nu}^{g_{x}}(s_{x}) = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - x_{A})^{m} e^{-\alpha (x - x_{A})^{2} (x - x_{B} - g_{x})^{n}} e^{-\beta (x - x_{B} - g_{x})^{2}} e^{-is_{x}x} dx \qquad (21)$$

где α и β – экспоненты функций гауссового типа, которые связаны с орбиталями $\mu(A)$ и $\nu(B)$, центрированными на координатах x_A и $x_B + g_x$, а показатели степени *m* и *n* определяются самими гауссовыми функциями.

Однако этот подход имел ограниченную применимость, поскольку требовал представления волновой функции в виде набора атомных орбиталей гауссового типа, описываемых с помощью валентно-расщепленных базисных наборов или базисов типа N-зета (N = 2 - 5). Например, его реализация в программе CRYSTAL [140], давно (см., например, [141]) и наиболее часто используемой для указанной цели, не позволяла переходить, например, к слейтеровским функциям или проводить учет релятивистских эффектов. Подобный расчет структурных факторов не является проблемой для кристаллов соединений с элементами не более 4 - 5 периода и с относительно небольшим числом атомов в элементарной ячейке, однако становится очень ресурсно-затратным в иных случаях.

Логическим результатом таких исследований стала модификация подхода с его распространением на другие типы базисных наборов, в первую очередь, плоских волн [142; 143]. Последние используются для описания валентных электронов, а остовные электроны описывают с помощью псевдопотенциалов различных типов либо сферических гармоник в зависимости от реализации этого подхода в программных пакетах. Хотя такое раздельное вычисление структурных факторов ускоряет процедуру расчета (особенно в программе VASP [142]), оно одновременно вызывает некоторые затруднения при их дальнейшим уточнением в рамках мультипольной модели. Как результат, полноэлектронные базисные наборы гауссового типа все еще остаются предпочтительными [144].

Стоит отметить, что полученные таким образом структурные факторы являются статическими, что не позволяет их использовать для анализа теплового движения и/или разупорядочения в кристаллах, поскольку в этом случае параметры атомного смещения равны нулю. Выражение для динамического структурного фактора можно записать, домножив выражение (19) на величину температурного фактора T(h) (см. формулу (7)). Однако ее вычисление является нетривиальной задачей. В пионерской работе, посвященной кристаллу мочевины [145], значение каждого структурного фактора умножали на фактор Дебаякоторый вычисляли из Валлера, средней величины U_i, полученной в рентгенодифракционном эксперименте [146]. Подобная «симуляция» теплового движения атомов с последующим мультипольным уточнением теоретических структурных факторов позволила получить распределение ЭП, близкое к экспериментальному терминах R-факторов, деформационной ЭΠ (В И ЭП топологических характеристик внутримежмолекулярных для И взаимодействий), а также проанализировать анизотропию атомных смещений при сравнении экспериментальных и расчетных величин U_{ii}.

С учетом времязатратности квантовохимических расчетов периодических систем по сравнению с изолированными молекулами теоретические структурные факторы исторически использовались, в первую очередь, для изучения кристаллов простых веществ. Например, для алмаза, кремния и германия (так называемых *extended solids* в англоязычной литературе [147]), образующих ковалентные связи, которые мультипольная модель описывает недостаточно хорошо, наблюдалось полуколичественное соответствие экспериментального и теоретического (в приближении LDA) распределения ЭП и его Лапласиана. Различие соответствующих значений в КТ(3,-1) связей находилось в пределах 10 – 30%, при этом важно было получить как можно больше структурных факторов на один уточняемый впоследствии параметр выбором оптимального соотношения разрешения ко времени расчета. К похожим выводам пришли и в исследованиях бинарных (MgO [148], NaF и LiF [149]) и более сложных неорганических соединений (например, NH4F и NH4HF2 [146]), в которых большинство

химических связей имеет ионную природу и расхождение между величинами ЭП и ее Лапласиана в КТ(3,-1) еще меньше. Это доказывает, что мультипольное уточнение теоретических структурных факторов, хоть и не лишено своих недостатков, является надежным инструментом для проверки «адекватности» экспериментального распределения ЭП выявления инструментальных И погрешностей или эффектов, конца учтенных при обработке не ДО рентгенодифракционных (например, диффузного данных рассеяния рентгеновских лучей [145]). В качестве такого примера можно привести исследование кристалла молекулярного йода [95], сильно поглощающего рентгеновское излучение. Несмотря на близость топологических параметров распределения ЭП, теоретического И экспериментального В последнем наблюдались «артефакты» в области неподеленной электронной пары атома йода, поэтому для дальнейшего изучения электростатического потенциала и оценки взаимодействий энергии межмолекулярных использовались рассчитанные структурные факторы. Важным выводом из упомянутой работы [95] является необходимость учета релятивистских эффектов для тяжелых элементов, пренебрежение которыми вносит погрешности в функцию ЭП, особенно заметные при анализе ее второй производной. Отдельно хотелось бы отметить проведенное исследование для кристаллов благородных газов Kr и Xe [150], образованных слабыми взаимодействиями, ван-дер-ваальсовыми которые стандартные приближения теории функционала плотности описывают не достаточно хорошо. Оба соединения содержат большое число остовных электронов, при этом результаты уточнения структурных факторов, рассчитанных в приближениях LDA и GGA, различались. Метод LDA приводил к более диффузной функции ЭП и ее более высокому значению в КТ(3,-1) межмолекулярных взаимодействий, чем приближение GGA, которое лучше описывало остовные электроны. Однако оба подхода весьма неплохо воспроизводили топологические параметры ЭП, полученной из рентгенодифракционных данных стандартного разрешения (20 < 60° ввиду многочисленных трудностей с качеством монокристаллов для этих благородных газов) при помощи каппа-модели (kappa-model [151]), в которой уточняемыми параметрами являются заселенность сферически-симметричной валентной оболочки атома *P*_{val} и ее коэффициент расширения/сжатия *к*.

Использование теоретических структурных факторов, очевидным образом, не ограничивалось только кристаллами простых веществ и неорганических соединений, а активно применялось в органической кристаллохимии [152], начиная с пионерской работы для мочевины [145]. Хотя в некоторых случаях их мультипольное уточнение было единственным способом получить распределение ЭП в кристалле (см., например, [153]), его основной задачей все же оставалась оценка корректности экспериментальных данных [137]. В частности, в одной из ранних работ [154] для 4-нитроанилина было показано, что распределение ЭП, полученное при уточнении прецизионных рентгенодифракционных данных и рассчитанное квантовохимически для кристалла, относительно неплохо согласовались друг с другом (в пределах 5%). Однако собственное значение λ_3 матрицы вторых производных ЭП вдоль некоторых связей отличалось в два или более раза. Наблюдаемое различие объяснялось недостатками мультипольной модели, использованной для получения экспериментального распределения ЭП, так как оно стало заметно меньше (особенно вблизи позиции ядер), когда сравнение проводилось с результатами мультипольного уточнения теоретических структурных факторов (Рис. 13). Здесь стоит отметить еще одно применение квантовохимических расчетов периодических систем, связанное с анализом «плотности взаимодействия» (interaction density в англоязычной литературе) [137], представляющей собой разницу между распределением ЭП в кристалле и суперпозицией ЭП для невзаимодействующих молекул, расчет которых даже не требует информации о параметрах элементарной ячейки и координатах атомов в ней.





Рис. 13. Деформационная ЭП в молекуле 4-нитроанилина, полученная после мультипольного уточнения рентгенодифракционных данных (а) и теоретических структурных факторов (с), и по результатам квантовохимического расчета HF/6–31G(d) (b) [154].

Безусловно, использование теоретических структурных факторов не лишено своих недостатков, обусловленных как упомянутыми выше сложностями с описанием теплового движения, так и зависимостью от уровня теории, выбранного для квантовохимического расчета (метод Хартри-Фока или теория функционала плотности, различные базисные наборы, учет релятивистских поправок). Для соединений, содержащих только элементы первых четырех периодов, эта зависимость не настолько критична, как в случае более тяжелых элементов [95], для которых таких исследований достаточно мало (см., например, [155]). Скорее всего, это связано с отсутствием необходимых полноэлектронных базисных наборов и сложностями с учетом релятивистких поправок в программе CRYSTAL [140], наиболее часто применяемой для расчета периодических систем.

Для этой же цели можно использовать подход с псевдопотенциалами, реализованный в программе VASP [142], что должно решить проблему описания остовных электронов, которых очень много в атомах тяжелых элементов. Наиболее показательной является работа, посвященная уточнению теоретических структурных факторов для кристалла гексахлорбензола [156]. Авторам, чтобы воспроизвести результаты прецизионного рентгенодифракционного эксперимента [157], понадобилось особым образом учесть распределение ЭП атомных остовов в квантовохимическом расчете. Для этого ими был проведен расчет такого кристалла, где в позициях реальных атомов гексахлорбензола находились атомы благородных газов (гелий для элементов второго периода, и неон для третьего), и полученные структурные факторы были сложены с рассчитанными для валентной части волновой функции. Их последующее мультипольное уточнение, однако, привело к «артефактам» в области ядер атомов хлора (Рис. 14), для устранения которых авторы [156] перешли к динамическим структурным факторам (в соответствии с выражением (7)), взяв за основу средние значения U_i из рентгенодифракционных В данных. итоге удалось воспроизвести ИМ экспериментальное распределение ЭП в кристалле гексахлорбензола с разницей в связей топологических параметрах ковалентных И межмолекулярных взаимодействий в 5 – 10% и 10 – 15% соответственно. Хотя наблюдаемые различия имеют систематический характер, ОНИ находятся в пределах погрешностей эксперимента. Предложенный способ получения теоретических структурных факторов, не требующий длительных расчетов или заметных вычислительных ресурсов, может быть хорошей альтернативой прецизионным рентгенодифракционным исследованиям, особенно в случае соединений с более тяжелыми элементами, сильно поглощающими рентгеновское излучение (например, бромом [158] или [159]). Однако в последнем случае авторы только мультипольным уточнением структурных ограничились факторов, рассчитанных для валентных электронов, очень лаконично описав его результаты. Возможно, предложенный способ получения полноэлектронных структурных факторов [156] не дает удовлетворительных результатов для соединений,

53

содержащих элементы периодов больше третьего. Кроме того, он не особо удобен в использовании, так как требует проведения отдельных квантовохимических расчетов для остовных и валентных электронов.



Рис. 14. Остаточная ЭП в плоскости гексахлорбензола, полученная при мультипольном уточнении статических (слева) и динамических (справа) теоретических структурных факторов [156].

Несмотря на появление новых подходов и удобного программного обеспечения для расчета теоретических структурных факторов, они не получили широкого распространения среди специалистов в кристаллохимии и квантовой химии. В первую очередь это связано с тем, что проще анализировать распределение ЭП непосредственно из квантовохимического расчета кристалла и не тратить время на мультипольное уточнение, выбор оптимальной процедуры которого представляет собой достаточно сложную задачу даже для специалистов в прецизионных рентгенодифракционных исследованиях (см. выше). К сожалению, для кристаллов с большими параметрами элементарной ячейки сам квантовохимический расчет требует большого количества вычислительных ресурсов.

Однако зачастую специалистам необходимо проанализировать только распределение ЭП в молекуле, например, если межмолекулярные взаимодействия являются достаточно слабыми или менее важными для решения поставленной задачи [68]. В этом случае можно отказаться от времязатратного расчета кристаллической структуры с использованием периодических граничных условий И получить статические структурные факторы ИЗ волновой функции, рассчитанной для изолированной молекулы. Такая возможность реализована в программе DENPROP [160] помещением молекулы в ячейку большого размера (который задается по желанию исследователя), чтобы исключить взаимодействие с соседними молекулами. Структурные факторы для заданной молекулярной геометрии рассчитываются численно или аналитически [135] при использовании базисных наборов гауссовых или слейтеровских функций.

Среди примеров использования «молекулярных» структурных факторов для металлоорганических и координационных соединений, образующих кристаллы с большими параметрами элементарной ячейки И являющихся сложными объектами для квантовохимических расчетов периодических систем И прецизионных рентгенодифракционных исследований, особо стоит отметить работы проф. Фаруджи [68; 136]. Сравнивая данные об особенностях химического связывания в комплексах переходных металлов, полученные непосредственно из анализа волновой функции для изолированных молекул, с результатами соответствующего мультипольного уточнения, авторы обнаружили «артефакты» в распределении ЭП, которые не имеют физического смысла (а именно взаимодействия, которые на самом деле отсутствуют [68]) и обусловлены исключительно недостатками мультипольной модели (Рис. 15).



Рис. 15. Молекулярный граф для комплекса Ru₃(CO)₁₂ по результатам топологического анализа распределения ЭП, полученного при мультипольном уточнении структурных факторов (слева) и из PBE0/cc-pVTZ квантовохимического расчета (справа) [68].

«Молекулярные» структурные факторы, рассчитанные для соединений с атомами галлия [71; 72] и редкоземельных элементов [138] (для которых уже необходимо учитывать релятивистские эффекты), также применяли для оценки способности модели Хансена-Коппенса описывать поляризацию внутренних электронов. Например, после проведения мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных для соединения Ga(I) [71] авторы обнаружили достаточно большой максимум остаточной ЭП (0.9 е) в позиции атома галлия (Рис. 16, слева), не связанный ни с поглощением рентгеновского изучения образцом, ни с ангармонизмом теплового движения атомов в нем. Аналогичная ситуация наблюдалась и в случае теоретических структурных факторов, что указывало на недостатки применяемой схемы уточнения в качестве основной причины наличия данного максимума. Решением проблемы стало использование расширенной мультипольной модели Хансена-Коппенса (extended multipole model) [70], в которой уточняются заселенности остовных электронов P_{core} вместе с соответствующим коэффициентом расширения/сжатия k_{core}^3 вплоть до уточнения каждой электронной оболочки атома по-отдельности (метод

разделенных остовных оболочек, *split-core*) [71]. Это позволило заметно лучше описать распределение ЭП (Рис. 16, справа), в том числе накопление валентной плотности в области неподеленной электронной пары атома галлия. Важным условием, как и в случае родственного соединения Ga(III) [72], является уточнение полноэлектронных структурных факторов, а не только отвечающих валентным электронам, как, например, в упомянутых выше бром- и селен-содержащих соединениях [158; 159].



Рис. 16. Остаточная ЭП вокруг иона галлия(I), полученная после мультипольного уточнения структурных факторов с одним (слева) и с двумя (справа) параметрами расширения/сжатия для остовных электронов [71].

При анализе аналогичным образом полученного теоретического распределения ЭП в комплексах иттрия, скандия и лантана [138] было показано, что только уточнение теоретических структурных факторов ультравысокого разрешения ($sin\theta/\lambda < 1.8 \text{ Å}^{-1}$) в рамках модели разделенных остовных оболочек позволяет выявить поляризацию внутренних электронов атома металла при образовании им химических связей. Однако авторам [71] удалось наблюдать этот эффект и оценить заселенности P_{core} для двух остовных оболочек атома галлия при использовании рентгенодифракционных данных с $sin\theta/\lambda < 1.1 \text{ Å}^{-1}$.

В общем случае результаты мультипольного уточнения теоретических структурных факторов хорошо согласуются с результатами прецизионного

рентгенодифракционного исследования, каждый ИЗ которых имеет свои недостатки (зависимость от выбранного приближения, базисного набора, учета электронной корреляции или релятивистских эффектов и влияние качества образца, его природы, экспериментальных погрешностей и теплового движения соответственно). Отказ периодических граничных условий ОТ В квантовохимических расчетах для молекулярных кристаллов, особенно образованных слабыми межмолекулярными взаимодействиями, позволяет существенно снизить вычислительные затраты, но не решает проблем с молекулярных систем большого описанием размера, таких как биомакромолекулы. Тем не менее, сама возможность расчета «молекулярных» структурных факторов послужила толчком к появлению методов, связанных с использованием баз данных теоретически рассчитанных мультипольных параметров.

1.5. Теоретические базы данных мультипольных параметров

Создание теоретических баз данных мультипольных параметров [161], в основе которых также лежит модель переносимого асферического атома [116], стало логическим развитием идеи переносимости псевдоатомов, получаемых в прецизионных рентгенодифракционных исследованиях. Они сохраняют все преимущества описанных выше библиотек экспериментальных мультипольных параметров (в первую очередь – ELMAM [125] и ELMAM2 [127]), однако лишены их основного недостатка, связанного с наличием рентгенодифракционных данных высокого разрешения для каждого модельного соединения. Поскольку лишь небольшое число кристаллов даже малых молекул удовлетворяет жестким объектам требованиям, предъявляемым К таких исследований, область применения экспериментальных баз данных остается ограниченной. С другой стороны, теоретические структурные факторы, разрешение которых задается по желанию исследователя, можно рассчитать методами квантовой химии для любой молекулы в изолированном виде или с учетом ее кристаллического окружения (см. выше). Хотя они в некоторой степени зависят от выбранного метода расчета

[138], получаемые в результате их мультипольного уточнения заселенности валентной оболочки мультиполей P_{val} И P_{lm} с соответствующими ИМ коэффициентами расширения/сжатия (в том числе κ' для атомов водорода, которые традиционно не уточняют по рентгенодифракционных данным [69]) свободны от погрешностей эксперимента и влияния теплового движения, что выгодно отличает их от экспериментальных мультипольных параметров. Такой подход позволяет сгенерировать необходимый набор псевдоатомов в требуемом химическом окружении, в которое обычно включают ближайших и следующих за ними соседей [161], за разумное время. Как и в случае библиотек ELMAM и ELMAM2, они потом переносятся в интересующую молекулу и остаются постоянными при уточнении ее позиционных и тепловых параметров по доступным исследователю рентгенодифракционным данным, в том числе низкого разрешения (d > 0.7 Å). Функция распределения ЭП в кристалле, получаемая в ходе подобного гибридного уточнения, строго говоря, не может считаться экспериментальной. Хотя все функции в выражении (15), описывающие деформацию ЭП при образовании атомами химических связей (анализ которой и является предметом прецизионных рентгеноструктурных исследований), происходят из теории [67] за исключением заселенности мультипольных параметров, случае В этом даже они позаимствованы ИЗ данных квантовохимических расчетов. Впрочем, применение экспериментальных баз данных ELMAM и ELMAM2 основано на аналогичной по своей сути нормировке мультипольных параметров на наиболее вероятные значения. Однако использование в качестве таких значений теоретических мультипольных параметров позволяет еще больше расширить круг объектов, для которых становится возможным получить распределение ЭП. Поскольку в этом плане наибольший интерес исторически вызывали биомакромолекулы (белки и полипептиды), их успешное изучение с помощью ELMAM [118] и ELMAM2 [130] стало поводом к созданию теоретических баз данных [162; 163]. Стоит отметить, альтернативный способ описания асферичности распределения ЭП, что основанный на добавлении «сферических рассеивателей» (spherical scatterers в

англоязычной литературе) в области химических связей и неподеленных электронных пар [164], требует уточнения заметно большего числа параметров, чем модель переносимого асферического атома, и его применение не выходит за рамки установления структур макромолекул.

Ha библиотеки данный существуют момент две теоретических мультипольных параметров: «банк псевдоатомов Университета в Баффало» (The University at Buffalo Pseudoatom Databank, UBDB [161] и «инвариомы» (от «инвариантных атомов», INVARIant atOMS [165]. Основное их различие [116] заключается в том, что в случае «инвариомов» мультипольные параметры рассчитывают для единственного модельного соединения после оптимизации его геометрии методом B3LYP/D95++(3df, 3pd), а в UBDB их усредняют по результатам расчетов B3LYP/6-31G** для серии родственных соединений, геометрия которых остается неизменной в том виде, в котором она представлена в Кембриджском банке структурных данных [166]. Соответственно, только библиотека UBDB учитывает, хотя и опосредовано, влияние кристаллического окружения (вызывающее, однако, только небольшие изменения в молекулярном распределении ЭП, находящиеся в пределах экспериментальных погрешностей [33]) за счет использования молекулярной геометрии, полученной из данных рентгеноструктурного анализа. Мультипольные параметры при этом отвечают валентных электронов, деформация структурным факторам ДЛЯ которых мультипольной стандартной моделью приближении описывается В «замороженного остова» (frozen-core approximation) и для которых атомные факторы рассеяния быстро спадают с $sin\theta/\lambda$ (Рис. 1), что приводит к экономии на В вычислительных [161]). «инвариомах» pecypcax используются полноэлектронные структурные факторы [165], по-видимому, ввиду отсутствия необходимости проводить квантовохимические расчеты серий соединений для дальнейшего усреднения, как в случае UBDB. Еще одно немаловажное различие между теоретическими базами решения проблемы двумя касается электронейтральности молекулы, в которую переносятся соответствующие мультипольные параметры. Избыточный (или недостающий) заряд ИЗ

«инвариомов» равномерно распределяется по всем атомам в молекуле, как в ELMAM [118], а реализованный в UBDB более надежный метод учитывает, насколько точно заряды атомов были определены изначально в модельных соединениях (как в ELMAM2 [130]). По-разному задаются и длины связей с атомами водорода, положения которых важно правильно установить, например, для описания электростатических свойств. В UBDB они фиксируются на стандартные нейтронографические значения по аналогии с библиотеками ELMAM [118] и ELMAM2 [130], а при использовании «инвариомов» – на полученные при оптимизации геометрии модельного соединения.

Несмотря на упомянутые расхождения, обе базы данных теоретических мультипольных параметров основаны на расчете структурных факторов для псевдоизолированных молекул, помещенных в элементарную ячейку достаточно большого размера (как правило, псевдокубическую со сторонами 30 Å [35]), и предназначались, в первую очередь, для изучения биомакромолекул, хотя и с разной целью. Основной задачей UBDB была оценка энергии взаимодействий, а «инвариомов» – получение более точной структурной информации [33]. Однако обе эти задачи тесно связаны друг с другом, так как для надежного определения свойств системы по данным о распределении ЭП требуются точные координаты и анизотропные тепловые параметры атомов в кристалле. В силу исторических причин, очевидно связанных с успешным применением библиотек ELMAM и ELMAM2 для описания электростатических свойств биомакромолекул [124; 126], первой появилась теоретическая база UBDB [161], которая содержала мультипольные параметры P_{val} , P_{lm} до l = 4 и соответствующие им коэффициенты расширения/сжатия к и к', рассчитанные для атомов малых пептидов (Рис. 17). По сравнению с ELMAM, которая в более явном виде учитывает влияние кристаллической упаковки, библиотека UBDB хуже описывала заряды атомов и распределение электростатического потенциала полипептидах, В куда переносились соответствующие мультипольные параметры [167]. Однако энергии электростатического взаимодействия хорошо воспроизвели значения непосредственно из высокоуровневых квантовохимических расчетов [168], когда авторы воспользовались более точным способом их оценки на основе распределения ЭП – т.н. методом «точного потенциала/мультипольных моментов» (*exact potential / multipole moment method*, EP/MM [107]).





Рис. 17. Распределение деформационной ЭП вокруг пептидной связи, полученное после стандартного мультипольного уточнения (а) и при переносе из библиотеки UBDB (b), а также их разность (c) [161].

Разработанный создателями библиотеки UBDB и использующийся в настоящее время, метод EP/MM представляет собой комбинацию более точного и

времязатратного вычисления интеграла кулоновского взаимодействия для псевдоатомов на небольших расстояниях (до 4.5 Å) с более быстрой, но менее точной его оценкой при помощи мультипольного приближения на больших расстояниях.

сочетании с методом ЕР/ММ библиотека UBDB стала активно В применяться изучения электростатического связывания белков для И олиго(поли)пептидов [169], а в обновленном виде – ДНК, РНК и подобных биомакромолекул [170] друг с другом и малыми молекулами (в том числе фармацевтического назначения, например, молекулами ингибитора[162]). При этом по точности оценки энергии электростатического взаимодействия (~4 кДж/моль [171]) она заметно превосходит стандартно используемые для этой [172], цели силовые поля применимость которых ограничена ресурсозатратностью *ab initio* методов квантовой химии или теории функционала плотности для систем большого размера.

В тех редких случаях, когда для биомакромолекул удается получить рентгенодифракционные данные высокого разрешения ($d \le 0.85$ Å), теоретические мультипольные параметры из UBDB, как и в случае описанных выше экспериментальных библиотек ELMAM/ELMAM2, могут использоваться в стартовой модели для получения распределения качестве ЭП при их последующем уточнении [166]. При наличии только данных низкого разрешения применение банка UBDB позволяет более точно (по сравнению с моделью сферического атома) описать геометрию и анизотропные тепловые параметры атомов [35], которые близко воспроизводят полученные из стандартного мультипольного уточнения или из данных нейтронографии [173], а также нетривиальной локализовать атомы водорода, что является задачей в рентгеноструктурном биомакромолекул. С анализе другой стороны, использование банка данных UBDB и самой модели переносимого асферического атома для биомакромолекул рекомендуется ограничить теми случаями [173], когда разрешение рентгенодифракционных данных достаточно высоко (d > 1 Å), а содержание разупорядоченных фрагментов и молекул растворителя в кристалле

достаточно мало. Для получения более точных геометрических и анизотропных тепловых параметров для малых молекул также предпочтительно добиться более высокого разрешения (d ≤ 0.65 Å), но даже в обратной ситуации описание структуры с помощью банка UBDB заметно превосходит вариант с моделью сферического атома [174]. Оно позволяет, например, оценить частоты нормальных колебаний и, как результат, колебательную энтропию кристалла [175] из рентгенодифракционных данных, формально пригодных только для установления структуры соединений.

Библиотека UBDB также подходит для описания распределения ЭП в разупорядоченных фрагментах [176], наличие которых особенно характерно для B биомакромолекул. этом случае лля надежной оценки энергии электростатического взаимодействия даже для малых молекул необходимым становится использованием табулированных параметров расширения-сжатия к' (kappa-restricted multipole model в англоязычной литературе), полученных при уточнении теоретических структурных факторов [69]. Однако библиотека UBDB выдает распределение ЭП в кристалле, которое несколько отличается от такового из мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных [176], и наблюдаемое отличие носит систематический характер, в первую очередь затрагивая области вблизи атомных ядер. Это означает, что к соответствующим анизотропным тепловым параметрам атомов, хотя они и заметно точнее получаемых в рамках модели сферического атома, все же стоит относиться с определенной долей скептицизма. С другой стороны, решение данной конкретной проблемы изначально не являлось задачей библиотеки UBDB, оптимизированной для оценки электростатических свойств биомакромолекул, в отличие от ее альтернативы – библиотеки «инвариомов».

Концепция «инвариомов» была предложена вскоре после появления библиотеки UBDB другим коллективом авторов [165], которые в качестве модельных соединений для расчета молекулярных структурных факторов и последующего получения на их основе мультипольных параметров выбирали фрагменты, содержащие только интересующий атом и его ближайших соседей [177] (или следующих за ними атомов в случае ароматических систем), а места остальных занимали атомы водорода (Рис. 18). В этом случае каждому атому можно присвоить строго определенный набор теоретических мультипольных параметров – так называемый «инвариом» – в зависимости от его химического окружения, т.е. природы атомов, с которыми он образует ковалентные связи, и типа этих связей (одинарная, двойная, ароматическая). По аналогии с UBDB, после переноса соответствующих «инвариомов» уточнение позиционных и тепловых параметров атомов в изучаемой молекуле по имеющимся в наличии рентгенодифракционным данным приводит к их более точным по сравнению с моделью сферического атома значениям [178], особенно для атомов водорода.



Рис. 18. Общий вид молекулы D,L-серина (слева) и модельные соединения (справа), использованные для расчета соответствующих «инвариомов» [178].

Кроме того, оно также позволяет реконструировать распределение ЭП, в том числе динамическое (при использовании «инвариомов» в качестве источника точных анизотропных тепловых параметров [179] или начального приближения для последующего уточнения [180]), в этой молекуле и оценить ее свойства (например, электростатический потенциал, дипольный момент, топологические параметры связей и интегральные – атомов в рамках теории Р.Бейдера «Атомы в Молекулах») [165], получаемые традиционно В прецизионных необходимости рентгеноструктурных исследования, без проведения но

последних. Хотя для всех описанных целей использование «инвариомов» не требует рентгенодифракционных данных обязательно высокого разрешения, для надежной оценки анизотропных тепловых параметров атомов, в том числе при разных температурах [120], рекомендуется d < 1.0 Å [178].

Предложенная концепция «инвариомов» [165] легла в основу базы данных с тем же названием, содержащей теоретические мультипольные параметры P_{val} , P_{lm} до l = 4 и соответствующие им коэффициенты расширения/сжатия к и к' для всех атомов и во всех вариантах химического окружения (Рис. 18), которые встречаются в природных аминокислотах [36]. Помимо более точной молекулярной структуры и анизотропных тепловых параметров [163] ее использование позволяло получать распределение ЭП в белках и олигопептидах за разумное время и при наличии только рентгенодифракционных данных стандартного разрешения [181], хотя требования для белков немного жестче (d ≤ 0.85 Å) [182]. Во всех этих случаях отличие от результатов мультипольного уточнения прецизионных данных (d > 0.4 Å) находилось в пределах экспериментальных погрешностей.

Логическим продолжением исследований ЭТИХ стало применение «инвариомов» для оценки электростатических свойств макромолекул, в первую очередь дипольного момента и особенностей распределения электростатического потенциала [182; 183], и их связывания с малыми молекулами лекарственных препаратов [184]. Стоит отметить, что библиотека «инвариомов», как и UBDB [176], неплохо воспроизводит экспериментально измеренные дипольные моменты (даже лучше, чем свободное уточнение мультипольных параметров ПО рентгенодифракционным данным, традиционно их переоценивающее [106]), однако модель переносимого асферического атома – не самый лучший выбор в более высокого порядка [185]. Для оценки случае моментов энергии электростатического взаимодействия библиотека «инвариомов» подходит не так хорошо, специально предназначенная UBDB [116]. как для этого Предпринимаемые в данном направлении усилия [186] в настоящее время связаны с использованием «инвариомов» для разработки «переносимых» зарядов,

которые позволят быстро вычислять электростатические свойства биомакромолекул вместо силовых полей, требующих проведения квантовохимических (даже полуэмпирических) расчетов, не всегда возможных для систем такого большого размера.

В отличие от библиотеки UBDB, основной областью применения которой биомакромолекул ДО сих пор является изучение И оценка энергии электростатического взаимодействия [187] (определяемой с хорошей точностью на основе комбинации UBDB и EP/MM), фокус исследований распределения ЭП с помощью базы данных «инвариомов» достаточно быстро сместился в сторону малых молекул органических соединений [188]. В частности, авторы [189] использовать «инвариомы» установления абсолютной предложили для конфигурации хиральных соединений, содержащих только атомы легких элементов (C, H, N, O) с недостаточной для этого интенсивностью аномального рассеяния (см. выражение 3), и для повышения точности оценки параметра Флэка [190] – основного критерия правильности выбранной абсолютной конфигурации при наличии в молекуле атомов более тяжелых элементов (например, Cl) [191]. Стоит отметить, что даже при наличии прецизионных рентгенодифракционных данных свободное уточнение заселенностей мультиполей вместе с параметром Флэка не рекомендуется, так как может привести к неточности фаз в нецентросимметричных пространственных группах, в случае которых обычно и требуется определить абсолютную конфигурацию [189].

Как и для биомакромолекул, описание распределения ЭП с помощью «инвариомов» в кристаллах малых органических молекул приводило к более точным по сравнению с моделью сферического атома анизотропным тепловым [178; 192], сопоставимым параметрам с полученными по результатам мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных (Рис. 19). Похожая ситуация наблюдалась и в случае изотропных тепловых параметров атомов водорода [193], которые обычно фиксируют c определенным коэффициентом (1.2 или 1.5) на значения для связанных с ними неводородных

атомов в рамках «модели наездника», стандартно применяемой в рентгеноструктурном анализе.



Рис. 19. Разница в тепловых параметрах атомов, полученных при использовании «инвариомов» и модели сферического атома (сверху) / мультипольного уточнения (снизу) [178], в представлении PEANUT [196].

Использование табулированных «инвариомов» при уточнении изотропных тепловых параметров атомов водорода с расстояниями Х–Н, взятыми из квантовохимических расчетов модельных молекул, позволяло достаточно близко воспроизвести данные нейтронографических исследований соответствующих органических соединений в отличие от модели сферического атома [193]. К сожалению, оценить таким образом анизотропные тепловые параметры для них не представляется возможным [194], так как это требует очень точного измерения интенсивности отражений при небольших углах θ и все равно может привести к

перепараметризации и нереалистичным значениям анизотропных тепловых параметров атомов водорода, обладающего очень низкой способностью к рассеиванию рентгеновских лучей. С другой стороны, их нормализация на значения из других источников (в том числе основанных на применении библиотеки «инвариомов» [195]) при уточнении координат атомов водорода позволяет получать длины связей Х–Н, почти не отличающиеся от нейтронографических.

Результатом этих исследований стала разработка универсального способа получения информации о распределении ЭП и определяемых на его основе свойств в кристаллах органических соединений из рентгенодифракционных данных низкого разрешения [197], использующая уже проверенную способность библиотеки «инвариомов» точно оценивать геометрию и тепловые параметры атомов (по аналогии с классической работой, в которой последние брались из данных нейтронографии [10]). Уточнение заселенностей мультиполей при фиксированных координатах и анизотропных тепловых параметров на значения из предшествующего уточнения, выполненного с «инвариомами», сделало возможным изучение распределения электростатического потенциала, оценку зарядов и объемов атомов, дипольного момента молекулы и даже энергии водородных связей [198] на основе массива рентгенодифракционных данных стандартного разрешения, полученных при комнатной температуре и при использовании медного излучения, не пригодного для проведения прецизионных исследований. Точность определения описанных выше параметров оказалась сравнимой co стандартным мультипольным уточнением прецизионных рентгенодифракционных данных. В частности, различие в топологических ЭП Лапласиана параметрах ковалентных связей (значениях И ee в соответствующих КТ(3,-1)) не выходило за рамки обнаруженных «показателей переносимости» (transferability indices в англоязычной литературе) одинакового фрагмента между разными молекулами [199]. В сочетании с современными достижениями в области мощных синхротронных источников и новых чувствительных детекторов рентгеновского излучения, позволяющих измерять

интенсивности большого числа отражений за чрезвычайно короткое время минут), (например, В течение нескольких использование библиотеки «инвариомов», содержащей мультипольные параметры для множества вариантов химического окружения по сравнению с UBDB, открывает широкие возможности скриннинга рядов соединений [200]. С ее помощью для каждого ДЛЯ представителя такого ряда можно В теории получить распределение электростатического потенциала или оценить дипольный момент молекулы в кристалле [106], имеющие важное значение для понимания биологической активности фармацевтических препаратов [201].

Различие между двумя распределениями ЭП (так называемое разностное распределение, *difference density*), полученными по результатам мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных и при использовании библиотеки «инвариомов», также позволяет обнаружить разупорядочение [202] например, вызванное температурой или затрагивающее атомы водорода (Рис. 20), распознать которое не всегда возможно в отсутствие рентгенодифракционных данных высокого разрешения. Последнее представляет собой большую проблему в прецизионных исследованиях, поскольку даже небольшое разупорядочение может приводить к распределению ЭП, лишенному физического смысла [203], изза его корреляций с тепловым движением атомов. Стоит отметить, что описание компонент разупорядоченного фрагмента с помощью «инвариомов» не требует уточнения дополнительных параметров (кроме уже имеющихся в модели сферического атома) и, соответственно, измерения интенсивностей большего числа отражений, чтобы сохранить необходимое соотношение данных к числу параметров.



Рис. 20. Общий вид гидрохлорида метил-2-аминоизобутирата при 10 К (слева) и разностное распределение при 100 К (справа), полученное при вычитании распределения ЭП, построенного с помощью «инвариомов», из ЭП в результате мультипольного уточнения прецизионных данных [202].

Аналогичный подход, также основанный на разностном распределении, оказался способен извлекать из рентгенодифракционных данных приблизительную «плотность взаимодействия» [204], представляющую собой разницу между реальным распределением ЭП в кристалле и суперпозицией ЭП для невзаимодействующих молекул, которые можно описать с помощью «инвариомов», и отражающей влияние на них кристаллического окружения. Последнее, в частности, проявляется в увеличении дипольного момента молекулы по сравнению с газовой фазой [106]. Стоит, однако, отметить, что сама по себе мультипольная модель не достаточно хорошо воспроизводит особенности «плотности взаимодействий» в кристаллах [134].

Несмотря на вышеперечисленные преимущества библиотеки «инвариомов» для анализа различных аспектов структуры и свойств малых молекул, все они (как, впрочем, и в случае библиотеки UBDB) касались органических соединений. Следующим важным шагом должен был стать переход к соединениям, например,

71

3d-металлов, играющих важную роль как в биомакромолекулах [163], так и в различного рода материалах. Однако расширение библиотеки «инвариомов» на такие соединения осложнено тем, что координационные связи с ионами металлов не удовлетворяют требованиям переносимости локальной атомной геометрии [188]. Это привело к существенной модификации концепции «инвариомов» [205]. В ее новой версии библиотека «инвариомов» использовалась для получения более точной молекулярной геометрии [188], однако мультипольные параметры в итоге уточнялись по теоретическим структурным факторам, рассчитанным для целой молекулы комплекса, геометрия которой в расчете не оптимизировалась. Несмотря на то, что предложенный «полномолекулярный» вариант уже не обладает такой универсальностью (так как не основан на применении баз частично модели данных), сохраняет преимущества OH переносимого асферического атома. Он также подразумевает уточнение геометрических и тепловых параметров атомов в изучаемой молекуле по имеющимся в наличии фиксированных рентгенодифракционным данным при заселенностях мультиполей, квантовохимического взятых ИЗ расчета молекулярных структурных факторов. Его использование, в частности, позволило правильно определить природу 3d-металла, различить которые в рентгеноструктурном анализе не всегда возможно [205], а в последствии – даже оценить заселенности 3d-орбиталей иона металла в комплексах [206] на основе рентгенодифракционных данных стандартного разрешения.

С другой стороны, описание только органической части координационных соединений с помощью «инвариомов» уже оказывается достаточным для анализа свойств даже такого сложного класса объектов, как металлоорганические каркасы [37], в которых полученное таким образом распределение электростатического потенциала может прояснить некоторые особенности ИХ связывания С молекулами гостя (Рис. 21). В связи с этим отдельно хотелось бы упомянуть концептуально близкий, но малоизвестный подход «строительных блоков» (building block approach, BB) [2], рассматривающий ЭП всего металлоорганического каркаса в виде суперпозиции ЭП для изолированных ионов
металла (коннекторов) и органических линкеров с учетом асферического распределения ЭП в них. База «строительных блоков» в данном случае будет содержать результаты мультипольного уточнения теоретических структурных факторов для органических молекул, стандартно используемых при конструировании металлоорганических каркасов, и сферически-симметричные ионы 3d-металлов. Такой упрощенный подход, тем не менее, позволяет достаточно точно оценить не только распределение электростатического потенциала в системе, но и энергию взаимодействия с молекулами гостя (по предложенной авторами оригинальной методике [2]) и выявлять наиболее вероятные сайты их связывания (Рис. 21).



Рис. 21. Распределение электростатического потенциала в металлоорганическом каркасе (слева), полученное на основе подхода «строительных блоков» [2], и связывание с молекулами гостя – пиперазина (справа).

Хотя в отличие от библиотек экспериментальных мультипольных параметров ELMAM / ELMAM2 базы «инвариомов» и UBDB не учитывают влияние кристаллического окружения, они хорошо воспроизводят геометрию и анизотропные тепловые параметры атомов в кристаллах малых молекул и биомакромолекул, а также распределение ЭП и различные их характеристики: электростатический потенциал, дипольный момент, топологические параметры связей и интегральные – атомов в рамках теории Р.Бейдера «Атомы в Молекулах». При этом библиотека UBDB еще и наиболее точно оценивает

энергию электростатического взаимодействия [116]. Благодаря доступности квантовохимических расчетов малых молекул, используемых для пополнения теоретических баз данных, они открывают еще более широкие возможности для изучения распределения ЭП и определяемых на его основе свойств (от реакционной способности до линейно-оптических, магнитных, транспортных и подобных свойств) для тех соединений и целых их классов, которые считаются непригодными для прецизионных рентгенодифракционных исследований даже с учетом новейших методологических достижений. Они же еще и позволяют проводить такие исследования для рядов родственных соединений [32], необходимые для поиска общих закономерностей и построения прогностических моделей, за разумное время в отличие от квантовохимических расчетов кристаллов или просто систем большого размера.

помощи библиотеки «инвариомов» Например, при было построено распределение электростатического потенциала на поверхности молекулы для девяти фторхинолоновых антибиотиков [207], для которых были доступны только рентгенодифракционные данные стандартного разрешения. Это позволило заключить, что сходство электростатического потенциала, а также молекулярных размеров лежит в основе биологической активности выбранного ряда соединений. Библиотека UBDB была использована для повышения точности определения геометрических параметров (особенно для атомов водорода) в кристаллах десяти производных урацила [208]. Энергии когезии и связывания между слоями, оцененные на основе соответствующих координат атомов методами квантовой химии, лучше воспроизводили результаты квантовохимических расчетов с оптимизацией геометрии молекул, чем стандартная модель сферического атома. Кроме того, полученное в качестве побочного продукта распределение ЭП позволило отнести слабое взаимодействие F...F, обнаруженное в кристалле фторированного производного, к галогенным связям [209], которые вносят важный вклад в стабилизацию кристаллической упаковки. В то же время стоит отметить, что для достижения описанного результата либо использовались методы квантовой химии (как в случае производных урацила), либо их можно

было использовать вместо уточнения позиционных и тепловых параметров атомов по рентгенодифракционным данным при фиксировании теоретических мультипольных параметров (как в случае фторхинолонов). Однако подобных работ в литературе до сих пор очень мало [32], несмотря на практически неограниченные возможности, предоставляемые соответствующими библиотеками (особенно «инвариомами», которые можно самостоятельно атома в любом химическом ДЛЯ окружении), рассчитать ДЛЯ анализа распределения ЭП в кристаллах родственных соединений. В дальнейшем можно ожидать увеличения числа таких исследований с использованием баз данных мультипольных параметров, поскольку именно они являются подходящим инструментом для решения конкретных химических проблем или задач быть материаловедения, которые должны направлены современные на прецизионные рентгенодифракционные исследования [7].

Это, в частности, подразумевает смещение фокуса исследований от внутримолекулярных связей к межмолекулярным взаимодействиям, которые обеспечивают само существование молекулярных кристаллов и определяют многие из перечисленных выше свойств. Поэтому детальный анализ таких взаимодействий (в том числе слабых или даже противоречащих классической «химической логике»), составляющий предмет данной диссертационной работы, для выявления их взаимосвязей с практически важными макроскопическими характеристиками кристаллов является в высшей степени *актуальным*.

Возможность обнаружения слабых межмолекулярных именно взаимодействий выгодно отличает исследования экспериментального распределения ЭП [210] от стандартного рентгеноструктурного анализа, использующего для этой цели субъективные ван-дер-ваальсовые радиусы атомов, а их описание с помощью такого подхода может быть даже более точным, чем традиционных обменно-корреляционных функционалов при использовании теории функционала плотности [210]. Стоит, однако, принимать во внимание, что отвечающие слабым межмолекулярным взаимодействиям критические точки КТ(3,-1) попадают в те области кристалла, где распределение ЭП максимально

75

пологое (даже в большей степени, чем для связей с атомами металлов в координационных соединениях [68]) и надежность его моделирования на основе рентгенодифракционные данных, на качество которых влияют различные экспериментальные погрешности, может быть особенно критична. С другой стороны, стандартное отклонение значений ЭП в KT(3,-1) для слабых межмолекулярных взаимодействий при проведении прецизионного эксперимента для разных кристаллов одного химического соединения [211] существенно меньше (0.001 – 0.02 еÅ⁻³), чем для ковалентных связей (до 0.1 еÅ⁻³ [212]). При этом чем соответствующие взаимодействия слабее, тем оно меньше (например, в пределах 5%), а максимальное отклонение наблюдается в позициях атомов в связи с недостаточной гибкостью стандартной мультипольной модели Хансена-Коппенса [11] и ее неспособностью точно описать области вблизи атомных ядер [69; 79; 154].

Практически единственным способом оценки энергии отдельно взятого межмолекулярного взаимодействия для определения роли, которое оно играет в формировании кристаллов и в их макроскопических характеристиках, является использование полуколичественных корреляций с величиной плотности кинетической энергии ($E_{int} = 0.429 \times g(\mathbf{r})$) [213] или полученной на ее основе [92] плотности потенциальной энергии ($E_{int} = -0.5 \times v(\mathbf{r})$ [93], хотя для взаимодействий с участием атомов фтора и йода было также предложено -0.42×v(r) [94] и -0.68×v(r) [95] соответственно) в критической точке КТ(3,-1) связи. При сопоставлении вкладов различных межмолекулярных взаимодействий В молекулярных кристаллах, которое составляет предмет данной диссертационной работы, оба варианта дают принципиально одинаковый результат (см. ниже), поэтому все приведенные ниже значения энергии за исключением тех случаев, где указано обратное, получены на основе плотности потенциальной энергии как $-0.5 \times v(\mathbf{r})$ [93], т.к. относительная ошибка в ее определении из прецизионного рентгенодифракционного эксперимента оказывается заметно ниже, чем в плотности кинетической энергии $g(\mathbf{r})$ в KT(3,-1) [211]. В случае органических соединений выбор коэффициента одинакового для межмолекулярных

взаимодействий различной природы согласуется с зависимостью между оцененной таким образом энергией взаимодействия и межатомным расстоянием, которая имеет универсальный характер [96]. Более того, указанная корреляция уже успешно применялась для описания водородных связей (см., например, [93; 214]), слабых взаимодействий Н...Н и С...Н (см., например, [98]), для взаимодействий с участием ионов щелочноземельных металлов Mg...С и Ca...C [215; 216] и даже для связей с атомами тяжелых элементов Au-PPh₃ и Gd-OH₂ [26; 217]. В частности, ее использование для органических соединений [96] позволяло получить суммарную энергию взаимодействий между парой молекул, которая отличалась от расчитанной в среднем на 0.7 ккал/моль, а суммирование энергий симметрически-независимых взаимодействий в кристаллах [97; 98; 99] ккал/моль) воспроизводило **(B** пределах 1 экспериментально-измеренную энтальпию сублимации или связанную с ней энергию кристаллической решетки, рассчитанную квантовохимическими методами как разница в энергии молекулы в изолированном состоянии И В кристалле, для органических И элементоорганических соединений и комплексов металлов. Однако для этого необходимо найти КТ(3,-1) для всех межмолекулярных взаимодействий [5], что может быть проблематично ввиду того, что на полученное в прецизионном рентгенодифракционном исследовании распределение ЭП и соответственно результаты его анализа влияет качество и природа образца, особенности теплового движения атомов и различного рода экспериментальные погрешности.

сопоставления вкладов различных межмолекулярных Для надежного взаимодействий, их влияния друг на друга и на макроскопические свойства образованных определяемые физическими ими кристаллов, различными методами исследования вещества, при помощи анализа экспериментального распределения ЭП подобные эффекты необходимо минимизировать (что можно проверить, например, при помощи набора описанных выше статистических критериев качества). Кроме того, желательно некоторым образом обеспечить одинаковое влияние этих эффектов (например, поглощения, связанного с природой исследуемого соединения, или погрешностей эксперимента) на прецизионные рентгенодифракционные данные, использующиеся для построения распределения ЭП в области межмолекулярных взаимодействий, а также ошибок, обусловленных приближенным характером корреляций с величиной плотности потенциальной [93] (или кинетической [213]) энергии в KT(3,-1),на соответствующие значения их энергий. Для этого мы предложили использовать в качестве объектов таких исследований кристаллы с несколькими независимыми молекулами в элементарной ячейке (Глава 2). В этом случае молекула химического соединения находится сразу же В нескольких вариантах кристаллического окружения, небольшие различия между которыми и их проявления в ее микроскопических свойствах (например, в заряде [218], объеме даже энергии [219]) определяются на основе единственного набора ИЛИ рентгенодифракционных данных, полученных для одного кристаллического Логическим продолжением таких исследований является образца. анализ экспериментального распределения ЭП в полиморфных модификациях (Глава 3), которое дополнительно позволяет охарактеризовать вклады различных типов межмолекулярных взаимодействий (в том числе слабых), образуемых одним и тем же химическим соединением в разных кристаллических формах, в такие важные макроскопические параметры, связанные С термодинамической стабильностью, как плотность и энергия кристаллической решетки [3].

Глава 2. Кристаллы с несколькими независимыми молекулами

В рентгеноструктурном анализе кристаллы с несколькими симметрическинезависимыми молекулами в элементарной ячейке (Z' > 1), представляющие собой полиморфизма, частный случай рассматриваются практически исключительно в негативном смысле из-за занижения симметрии кристалла [220]. Тем не менее, мы предложили их использовать для количественной оценки «отклика» молекулы на различия в ее кристаллическом окружении [221], в том числе вызванные даже самыми слабыми взаимодействиями [218; 222], на основе топологического анализа экспериментального распределения ЭП. Основным преимуществом такого подхода является возможность сравнения разных «вариантов» молекулы одного и того же химического соединения и образуемых ими наборов однотипных межмолекулярных взаимодействий в одном и том же кристалле соответственно, при использовании одного И, массива рентгенодифракционных данных. Это обеспечивает одинаковое влияние экспериментальных погрешностей и ошибок, связанных с приближенным характером корреляции с величиной плотности потенциальной энергии v(r) в КТ(3,-1), на значения соответствующих энергий, что позволяет более надежно сопоставлять вклады различных межмолекулярных взаимодействий в кристаллах. Однако исследования экспериментального распределения ЭП ранее проводились только для кристаллов с двумя независимыми молекулами (Z' = 2) [223; 224; 225; 226; 227; 228; 229], которые в большинстве случаем считались априори идентичными и на заселенности их мультипольных параметров накладывались ограничения (chemical constrains), приравнивающие ИХ для химическиэквивалентных атомов в независимых молекулах. С другой стороны, в ряде работ было показано [227; 229], что распределение ЭП в независимых молекулах может различаться ввиду образования ими разных межмолекулярных взаимодействий, но без количественного описания последних.

Мы впервые оценили количественно [218], насколько различается окружение химически эквивалентных, но симметрически различных молекул в

кристалле с Z' > 2 на примере 3-изопропил-4-тиометил-N6-бензоилсиднонимина 1 {P $\overline{1}$, R1 = 0.0396, Z' = 4}. Данное соединение (Рис. 22) кристаллизуется с четырьмя независимыми молекулами, попарно связанными псевдо-центром инверсии: «желтая» с «зеленой» и «красная» с «синей» (Рис. 23).



Рис. 22. Общий вид одной из независимых молекул сиднонимина **1** в представлении неводородных атомов эллипсоидами тепловых колебаний (p = 50%) [218].

Хотя из взаимного расположения молекул «зеленой» и «синей» и, соответственно, «красной» и «желтой» (Рис. 23) можно было предположить НИМИ псевдо-оси 2₁, исследование супрамолекулярной наличие между организации в кристалле сиднонимина 1 показало, что в нем существуют две пары молекул, отличающиеся числом и типом образуемых ими межмолекулярных взаимодействий. Последнее также позволило нам впервые проанализировать проявление псевдосимметрии [220] в интегральных характеристиках молекул (например, их зарядах [5], определяемых на основе экспериментального распределения ЭП), позволяющих их сравнивать без привлечения большого набора геометрических параметров для каждой из них, так и в энергии взаимодействий между ними. В данном случае псевдосимметрия подразумевает наличие псевдо-центра инверсии между двумя молекулами (Рис. 23), который не удовлетворяет реальной симметрии кристалла [220]. При этом расстояние от псевдо-центра инверсии до реального центра инверсии в группе Р $\overline{1}$ ($|\Delta r|$ [230])

составляет 0.42 Å, и не существует никакого преобразования в группу с более высокой симметрией (как, например, C2/c), при котором оба этих центра бы совпадали.



Рис. 23. Фрагмент кристаллической упаковки сиднонимина **1** с четырьмя симметрически-независимыми молекулами [218].

Стандартный подход, заключающийся В сравнении различных геометрических параметров четырех независимых молекул В кристалле сиднонимина 1, лишь подтвердил их сходство, поскольку молекулярная геометрия каждой из них практически воспроизводит наблюдавшуюся для квантовохимического изолированной молекулы (по данным расчета M052X/6-311++G**). Так, при переходе в изолированное состояние длины связей изменялись менее чем на 0.04 Å, а их различие в четырех независимых молекулах в кристалле составляет всего 0.007 Å. При этом основное отличие этих независимых молекул касается положения фенильной группы, которая поразному развернута вокруг связи С(7)–С(9) (Рис. 22). Например, угол между фенильными плоскостями изменяется от 0° (между молекулами «зеленой» и «синей») до 11.6° (между молекулами «красной» и «желтой»), хотя никакого явного отклонения для других атомов не наблюдается.

Несмотря на близость геометрических параметров, экспериментальное распределение ЭП, полученное нами в результате стандартного мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных (см. Раздел 1.2) без наложения упомянутых выше ограничений на мультипольные параметры химически-эквивалентных атомов, в независимых молекулах сиднонимина 1 немного отличается даже в области гетероциклического фрагмента (Рис. 24). С одной стороны, на соответствующем сечении деформационной ЭП видны все ожидаемые особенности, которые включают максимумы в окрестности атомов кислорода, азота и серы, отвечающие их неподеленным электронным парами (НЭП), и накопления ЭП в области ковалентных связей с некоторым ее разрежением на связи О-N, наблюдавшемся ранее [231; 232]. Однако степень указанного разрежения в разных молекулах отличается, например, оно более выражено у «желтой» и «синей» молекул. Это согласуется и с топологическими параметрами связей в гетероцикле, т.е. значением ЭП и производных от нее величин (Лапласиана $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$, эллиптичности ε , плотности потенциальной $v(\mathbf{r})$, кинетической $g(\mathbf{r})$ или электронной $h_e(\mathbf{r})$ энергии и проч.; см. Раздел 1.2 выше) в критических точках КТ(3,-1) [5]. В частности, значения ЭП и Лапласиана в четырех независимых молекулах различаются на 0.13 еÅ⁻³ и 2.8 еÅ⁻⁵ соответственно. Стоит, тем не менее, отметить, что наблюдаемые различия практически попадают в диапазон упомянутых выше стандартных отклонений определения этих параметров, которые для химических связей составляют 0.1 еÅ⁻³ и 3 – 4 еÅ⁻⁵ при изменении условий проведения прецизионного рентгенодифракционного эксперимента (температуры [212], оборудования и/или кристалла [211]) для одного химического соединения.



Рис. 24. Распределение деформационной ЭП в плоскости гетероцикла в «зеленой» (слева) и «красной» (справа) молекулах сиднонимина **1** по результатам мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных. Контуры построены с шагом 0.1 еÅ⁻³, отрицательные значения показаны пунктирными линиями [218].

Однако в случае кристаллов с несколькими независимыми молекулами, для которых «насильственное» приравнивание мультипольных параметров В настоящий момент широко используется на практике [223; 224; 225; 226; 228], такие небольшие различия в их распределении ЭП, обнаруживаемые на основе одного набора рентгенодифракционных данных для одного кристаллического образца в одних и тех же условиях, могут отражать их различное кристаллическое окружение. Для сравнения, заряды четырех независимых молекул в кристалле сиднонимина 1 в результате топологического анализа [5] полученного таким образом экспериментального распределения ЭП принимают значения от -0.12 до 0.19 е (Таблица 2), и их совпадение для «красной» и «синей» молекул отражает наличие между ними псевдосимметрии, которая проявляется и в образуемых ими межмолекулярных взаимодействиях.

Так, все четыре независимые молекулы сиднонимина **1** участвуют в образовании С–S...π взаимодействий (S...O 3.176(2) – 3.290(2) Å), связывающих «зеленые» молекулы с «синими» и «красные» с «желтыми» (Рис. 23). Однако

83

топологический анализ [5] распределения ЭП в кристалле выявил некоторые различия в числе и типе образованных ими более слабых межмолекулярных взаимодействий. В частности, С–Н...О взаимодействия (Рис. 25) объединяют «синюю» и «красную» молекулы, связанные псевдо-центром инверсии, тогда как «зеленая» и «желтая» образуют центросимметричные димеры с молекулами своего «цвета» (С...О 3.123(2) – 3.148(3), 3.384(2) и 3.115(2) Å соответственно). В кристалле сиднонимина **1** также присутствует множество более слабых межмолекулярных взаимодействий, таких как $\pi...\pi$, С–S...H, С–H...N, С–H... π и Н...H, каждому из которых отвечает определенная КТ(3,–1) в экспериментальном распределении ЭП [5]. Энергия всех обнаруженных взаимодействий, оцененная как –0.5×v(**r**) [93], не превышает 2 ккал/моль (**Таблица 1**); последнее значение наблюдается для упомянутых выше С-H...O связей (Рис. 25).



Рис. 25. Фрагмент кристаллической упаковки сиднонимина **1**, иллюстрирующий образование С-Н...О взаимодействий [218].

Таблица 1. Топологические параметры симметрически-независимых межмолекулярных взаимодействий в КТ(3,-1) в экспериментальном распределении ЭП в кристалле сиднонимина **1**.

| Взаимодействие | $\rho(\mathbf{r}), e^{A^{-3}}$ | $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e \text{Å}^{-5}$ | -v(r), a.e. | $h_e(\mathbf{r})$, a.e. | E _{int} , ккал/моль |
|----------------|--------------------------------|--|----------------------|--------------------------|------------------------------|
| S(18)O(1A) | 0.06 | 0.76 | 0.0051 | 0.0015 | 2 |
| S(18)H(12A) | 0.03 | 0.28 | 0.0016 | 0.0007 | < 1 |
| S(18)H(17F) | 0.03 | 0.31 | 0.0016 | 0.0008 | < 1 |
| S(18A)O(1) | 0.06 | 0.71 | 0.0047 | 0.0014 | 2 |
| S(18A)H(12) | 0.03 | 0.36 | 0.0020 | 0.0009 | 1 |
| S(18A)H(17C) | 0.03 | 0.35 | 0.0019 | 0.0009 | 1 |
| S(18B)O(1C) | 0.05 | 0.62 | 0.0040 | 0.0012 | 1 |
| S(18B)H(12C) | 0.03 | 0.29 | 0.0016 | 0.0007 | < 1 |
| S(18B)H(17L) | 0.03 | 0.29 | 0.0015 | 0.0008 | < 1 |
| S(18C)O(1B) | 0.06 | 0.66 | 0.0042 | 0.0013 | 1 |
| S(18C)H(12B) | 0.03 | 0.25 | 0.0013 | 0.0007 | < 1 |
| S(18C)H(17I) | 0.03 | 0.27 | 0.0020 | 0.0007 | 1 |
| H(19A)O(8B) | 0.06 | 0.71 | 0.0045 | 0.0014 | 1 |
| H(19A)H(17K) | 0.03 | 0.22 | 0.0011 | 0.0006 | < 1 |
| H(19C)H(14B) | 0.04 | 0.42 | 0.0024 | 0.0010 | 1 |
| H(19C)H(13A) | 0.03 | 0.34 | 0.0019 | 0.0008 | 1 |
| H(19D)O(8) | 0.05 | 0.66 | 0.0041 | 0.0014 | 1 |
| H(19F)H(13) | 0.04 | 0.41 | 0.0024 | 0.0009 | 1 |
| H(19F)H(14) | 0.03 | 0.38 | 0.0021 | 0.0009 | 1 |
| H(19I)O(8C) | 0.06 | 0.82 | 0.0051 | 0.0017 | 1 |
| H(19I)H(13C) | 0.04 | 0.51 | 0.0030 | 0.0011 | 1 |
| H(19G)H(19G) | 0.04 | 0.44 | 0.0025 | 0.0010 | 1 |
| H(19G)O(1C) | 0.03 | 0.40 | 0.0019 | 0.0011 | 1 |
| H(19H)H(17H) | 0.03 | 0.39 | 0.0019 | 0.0010 | 1 |

| Таблица | 1. I | Іродолжение. |
|---------|-------------|--------------|
|---------|-------------|--------------|

| H(19K)H(17B) | 0.03 | 0.34 | 0.0019 | 0.0008 | 1 |
|--------------|------|------|--------|--------|-----|
| H(19L)H(14A) | 0.03 | 0.33 | 0.0017 | 0.0008 | < 1 |
| H(19L)H(13B) | 0.03 | 0.24 | 0.0013 | 0.0006 | < 1 |
| H(19J)O(8A) | 0.05 | 0.67 | 0.0042 | 0.0013 | 1 |
| O(1)C(5) | 0.04 | 0.42 | 0.0026 | 0.0009 | 1 |
| O(8)H(15) | 0.08 | 1.01 | 0.0070 | 0.0017 | 2 |
| O(1A)C(4B) | 0.04 | 0.42 | 0.0026 | 0.0009 | 1 |
| O(8A)H(15B) | 0.07 | 0.86 | 0.0058 | 0.0015 | 2 |
| O(1B)C(5A) | 0.04 | 0.41 | 0.0026 | 0.0008 | 1 |
| O(8B)H(15A) | 0.08 | 0.99 | 0.0069 | 0.0017 | 2 |
| O(8C)H(10B) | 0.05 | 0.83 | 0.0047 | 0.0019 | 1 |
| O(8C)H(15C) | 0.06 | 0.79 | 0.0048 | 0.0017 | 1 |
| N(6)H(12A) | 0.03 | 0.40 | 0.0020 | 0.0011 | 1 |
| N(2A)H(12C) | 0.03 | 0.30 | 0.0015 | 0.0008 | < 1 |
| N(6A)H(12) | 0.03 | 0.48 | 0.0024 | 0.0013 | 1 |
| N(2B)H(11) | 0.02 | 0.18 | 0.0009 | 0.0005 | < 1 |
| N(6B)H(12C) | 0.03 | 0.38 | 0.0019 | 0.0010 | 1 |
| N(2C)C(4C) | 0.04 | 0.40 | 0.0024 | 0.0009 | 1 |
| N(6C)H(15K) | 0.05 | 0.62 | 0.0039 | 0.0013 | 1 |
| N(16C)H(12B) | 0.03 | 0.38 | 0.0019 | 0.0010 | 1 |
| C(6)H(17D) | 0.04 | 0.41 | 0.0024 | 0.0009 | 1 |
| C(10)H(15A) | 0.02 | 0.24 | 0.0013 | 0.0056 | < 1 |
| C(9A)H(17A) | 0.04 | 0.43 | 0.0026 | 0.0010 | 1 |
| C(10A)H(15) | 0.03 | 0.26 | 0.0015 | 0.0006 | < 1 |
| С(11А)Н(16А) | 0.03 | 0.42 | 0.0023 | 0.0011 | 1 |
| C(9B)H(17J) | 0.04 | 0.43 | 0.0027 | 0.0009 | 1 |
| C(10C)H(15B) | 0.03 | 0.24 | 0.0014 | 0.0006 | < 1 |
| | | | | | |

| С(10С)Н(16G) | 0.03 | 0.43 | 0.0023 | 0.0011 | 1 |
|--------------|------|------|--------|--------|-----|
| C(13C)H(16L) | 0.03 | 0.36 | 0.0019 | 0.0009 | 1 |
| H(10)H(14B) | 0.04 | 0.48 | 0.0026 | 0.0012 | 1 |
| H(10)H(13A) | 0.03 | 0.34 | 0.0020 | 0.0008 | 1 |
| H(11)H(16I) | 0.03 | 0.24 | 0.0013 | 0.0006 | < 1 |
| H(13)H(13) | 0.03 | 0.38 | 0.0022 | 0.0009 | 1 |
| H(13)H(10A) | 0.03 | 0.35 | 0.0021 | 0.0008 | 1 |
| H(16A)H(16B) | 0.05 | 0.49 | 0.0030 | 0.0011 | 1 |
| H(11A)H(16C) | 0.03 | 0.27 | 0.0014 | 0.0007 | < 1 |
| H(13A)H(13B) | 0.03 | 0.40 | 0.0023 | 0.0010 | 1 |
| H(14A)H(10C) | 0.03 | 0.39 | 0.0022 | 0.0010 | 1 |
| H(10B)H(13C) | 0.03 | 0.30 | 0.0017 | 0.0007 | < 1 |
| H(11B)H(14C) | 0.03 | 0.30 | 0.0016 | 0.0007 | < 1 |
| H(12B)H(10C) | 0.04 | 0.39 | 0.0024 | 0.0008 | 1 |
| H(16H)H(16D) | 0.05 | 0.51 | 0.0032 | 0.0011 | 1 |
| H(11C)H(16E) | 0.03 | 0.31 | 0.0017 | 0.0007 | < 1 |
| H(13C)H(14C) | 0.05 | 0.51 | 0.0027 | 0.0013 | 1 |
| H(14C)H(14C) | 0.04 | 0.44 | 0.0027 | 0.0010 | 1 |
| H(16K)H(12B) | 0.03 | 0.30 | 0.0016 | 0.0008 | < 1 |
| H(16K)H(11B) | 0.03 | 0.31 | 0.0017 | 0.0008 | < 1 |
| | | | | | |

Таблица 1. Продолжение.

При суммарная энергия всех симметрически-независимых ЭТОМ взаимодействий, образованных молекулами «зеленой», «синей», «красной» и «желтой» в кристалле 1, составляет 24, 27, 28 и 25 ккал/моль соответственно (Таблица 2), количественно иллюстрирует что псевдосимметрию ИХ кристаллического окружения. Стоит отметить, что оценка энергии на основе корреляции с величиной плотность кинетической энергии $g(\mathbf{r})$ в KT(3, -1) как 0.429×g(r) [213] приводила к значениям, которые отличались по абсолютной величине (29, 33, 33 и 29 ккал/моль соответственно), однако воспроизводили

наблюдаемую тенденцию симметрически-независимых молекул. ДЛЯ Действительно, различие между молекулами, попарно связанными псевдоцентром инверсии, в обоих случаях не превышает 1 ккал/моль, тогда как между не связанными молекулами (например, «зеленой» и «красной») оно достигает 4 ккал/моль, что примерно равно энергии двух самых прочных взаимодействий С-Н...О. Если исключить из рассмотрения саммоассоциацию, т.е. взаимодействия между молекулами одного «цвета», то последнее значение возрастает до 8 ккал/моль (в соответствии суммарной энергией С межмолекулярных взаимодействий в 20, 27, 27 и 19 для молекул «зеленой», «синей», «красной» и «желтой» соответственно).

Таблица 2. Заряд (Σq_{at})* и общая энергия взаимодействий (ΣE_{int}) независимых молекул в кристалле сиднонимина **1**.

| Молекула | «Зеленая» | «Синяя» | «Красная» | «Желтая» |
|------------------------------|-----------|---------|-----------|----------|
| Σq_{at} , e | +0.04 | -0.12 | -0.12 | +0.19 |
| ΣE_{int} , ккал/моль | 24 | 27 | 28 | 25 |

*) «ошибка» в определении заряда в результате численного интегрирования по атомному бассейну [5] меньше 0.01 е.

Таким образом, энергии межмолекулярных взаимодействий в кристалле сиднонимина 1, полученные на основе корреляции с величиной плотности потенциальной [93] (или кинетической [213]) энергии в КТ(3,-1), обнаружение которых в экспериментальном распределении ЭП может быть осложнено для слабых межмолекулярных взаимодействий, правильно отражают не только различие кристаллического окружения симметрически-независимых молекул, в общем случае не обязанных быть идентичными, но и их сходство в следствие псевдосимметрии. Более того, пренебрежение даже небольшими различиями в межмолекулярных взаимодействиях, образованных симметрически-независимыми молекулами в кристаллах Z' > 1, может привести к серьезной

ошибке в определении фундаментальных параметров кристалла, таких как, [222]. например, пространственная группа симметрии Поскольку псевдосимметрия в кристаллах с Z' > 1 встречается даже чаще [233], чем обычно предполагается (с учетом уже известных 27% случаев [230]), неправильно установленные кристаллические структуры соединений регулярно появляются в литературе [234]. Таким примером является и 3,4,5-тринитро-1Н-пиразол 2 (Рис. 26), структура которого была ранее расшифрована [235] в пространственной группе C2/с с Z' = 1.5 и разупорядоченным атомом водорода в случае молекулы, лежащей на симметрии второго порядка. Наличие статической оси разупорядоченности, наблюдавшейся при комнатной температуре по мнению авторов [235], вместе с недопустимыми межмолекулярными контактами между разупорядоченными атомами водорода свидетельствовало 0 некорректно определенной пространственной группе.



Рис. 26. Общий вид одной из независимых молекул тринитропиразола **2** в представлении неводородных атомов эллипсоидами тепловых колебаний (p = 50%) при 100 K [222].

Проведенное нами рентгенодифракционное исследование (при комнатной температуре и при 100 К) с последующим анализом [5] экспериментального распределения ЭП (при 100 К) позволило установить правильную кристаллическую структуру тринитропиразола 2 с тремя (а не с двумя, как считалось ранее) упорядоченными молекулами, занимающими общее положение

{P2₁/c, R1 = 0.0421, Z' = 3}. Молекулы **A** и **B** отличаются по геометрии от **O** (Рис. 27), главным образом, углом разворота центральной нитрогруппы относительно плоскости гетероцикла, который составляет 63.76(4), 69.53(4) и 82.47(2)° соответственно. Они связаны в кристалле псевдо-осью симметрии второго порядка (с расстоянием до реальной оси C₂ в группе C2/c в 0.1 Å [230]), что, повидимому, и послужило причиной ранее допущенной ошибки в определении пространственной группы [235].



Рис. 27. Фрагмент кристаллической упаковки тринитропиразола 2 с тремя симметрически-независимыми молекулами (О – «красная», А – «зеленая», В – «синяя») и осью псевдосимметрии в кристалле [222].

Тенденция, обнаруженная в геометрических параметрах трех независимых молекул тринитропиразола **2**, сохраняется и в случае экспериментального распределения ЭП, полученного по результатам мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных при 100 К. Действительно, топологические параметры связей [5] в молекулах **A** и **B**, связанных элементом

псевдосимметрии, различаются лишь незначительно. Максимальное различие в значениях ЭП и ее Лапласиана в KT(3,-1) (0.15 $e^{A^{-3}}$ и 4.4 $e^{A^{-5}}$), которое наблюдается для ковалентных связей с участием нитрогрупп, практически попадает в диапазон их стандартных отклонений, составляющих 0.1 $e^{A^{-3}}$ и 3 – 4 $e^{A^{-5}}$ соответственно [211; 212]. В то же время значения ЭП и Лапласиана в KT(3,-1) связей молекулы **О** отличаются от аналогичных значений в молекулах **А** и **В** на 0.24 $e^{A^{-3}}$ и 8.3 $e^{A^{-5}}$, что явно выходит за эти пределы.

Как и ожидалось, отличие внутримолекулярного связывания независимых молекул А и В от О проявляется в образованных ими межмолекулярных взаимодействиях. В кристалле все три независимые молекулы образуют близкие по геометрии N-H...N водородные связи (N...N 2.9702(5) - 3.0631(5) Å, NHN 160.4(12) – 173.8(11)°), но разное число более слабых взаимодействий с участием NO₂ групп (О...О 2.900 – 3.231 Å; Таблица 3). В частности, молекула О вовлечена в ряд межмолекулярных взаимодействий с А и В (в дальнейшем именуемых взаимодействиями О-А и О-В), но не с молекулами своего типа. Последнее энергетических факторов, показывает, что концепция благоприятствующих асимметричному связыванию, которая была предложена А. Гавецотти [236], может быть распространена и на кристаллы с Z' > 1.

Таблица 3. Топологические параметры симметрически-независимых межмолекулярных взаимодействий в КТ(3,-1) в экспериментальном распределении ЭП в кристалле тринитропиразола **2**.

| Взаимодействие | $\rho(\mathbf{r}), e^{A^{-3}}$ | $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e \text{Å}^{-5}$ | -v(r), a.e. | $h_e(\mathbf{r})$, a.e. | E _{int} , ккал/моль |
|----------------|--------------------------------|--|----------------------|--------------------------|------------------------------|
| O(1)O(6A) | 0.03 | 0.39 | 0.0018 | 0.0011 | 1 |
| O(1)O(4B) | 0.04 | 0.66 | 0.0032 | 0.0018 | 1 |
| O(1)N(1B) | 0.06 | 1.00 | 0.0057 | 0.0023 | 2 |
| O(1)O(2B) | 0.03 | 0.53 | 0.0025 | 0.0015 | 1 |
| O(2)C(1B) | 0.08 | 1.20 | 0.0080 | 0.0022 | 3 |

| Таблица | 3. | Продолжение |
|---------|----|-------------|
|---------|----|-------------|

| O(3)N(5B) | 0.05 | 0.74 | 0.0042 | 0.0018 | 1 |
|------------|------|------|--------|--------|---|
| O(3)O(3B) | 0.03 | 0.52 | 0.0025 | 0.0014 | 1 |
| O(3)O(4B) | 0.03 | 0.54 | 0.0026 | 0.0015 | 1 |
| O(3)O(5B) | 0.03 | 0.47 | 0.0022 | 0.0013 | 1 |
| O(4)N(3A) | 0.05 | 0.85 | 0.0048 | 0.0021 | 1 |
| O(4)O(4A) | 0.04 | 0.75 | 0.0038 | 0.0020 | 1 |
| O(4)O(2A) | 0.03 | 0.52 | 0.0025 | 0.0015 | 1 |
| O(5)C(3A) | 0.09 | 1.21 | 0.0081 | 0.0022 | 3 |
| O(6)N(2A) | 0.05 | 0.78 | 0.0042 | 0.0020 | 1 |
| O(6)O(3A) | 0.04 | 0.65 | 0.0032 | 0.0018 | 1 |
| O(6)O(5A) | 0.03 | 0.58 | 0.0028 | 0.0016 | 1 |
| O(6)O(1B) | 0.03 | 0.52 | 0.0025 | 0.0015 | 1 |
| O(1A)O(1A) | 0.05 | 0.91 | 0.0049 | 0.0023 | 2 |
| O(1A)O(6A) | 0.04 | 0.74 | 0.0038 | 0.0020 | 1 |
| O(1A)N(1) | 0.06 | 1.03 | 0.0060 | 0.0023 | 2 |
| O(1A)O(5A) | 0.04 | 0.65 | 0.0032 | 0.0018 | 1 |
| O(2A)C(3) | 0.05 | 0.71 | 0.0041 | 0.0016 | 1 |
| O(3A)C(1) | 0.06 | 0.90 | 0.0055 | 0.0020 | 2 |
| O(3A)O(5A) | 0.03 | 0.51 | 0.0025 | 0.0017 | 1 |
| O(4A)C(3A) | 0.05 | 0.76 | 0.0044 | 0.0018 | 1 |
| O(5A)C(1A) | 0.05 | 0.74 | 0.0043 | 0.0017 | 1 |
| O(6A)N(2) | 0.03 | 0.92 | 0.0052 | 0.0022 | 2 |
| O(6A)H(1B) | 0.04 | 0.69 | 0.0026 | 0.0018 | 1 |
| O(6A)N(2B) | 0.04 | 0.68 | 0.0034 | 0.0018 | 1 |
| O(1B)N(1) | 0.07 | 1.13 | 0.0067 | 0.0025 | 2 |
| O(1B)H(1A) | 0.06 | 1.04 | 0.0060 | 0.0024 | 2 |
| O(1B)O(6B) | 0.04 | 0.62 | 0.0030 | 0.0017 | 1 |
| | | | | | |

| O(2B)C(3B) | 0.06 | 0.84 | 0.0051 | 0.0018 | 2 |
|------------|------|------|--------|--------|-----|
| O(2B)O(6B) | 0.03 | 0.50 | 0.0024 | 0.0014 | 1 |
| O(3B)N(3B) | 0.06 | 0.86 | 0.0049 | 0.0020 | 1 |
| O(3B)O(5B) | 0.03 | 0.42 | 0.0019 | 0.0012 | 1 |
| O(4B)C(3) | 0.06 | 0.80 | 0.0047 | 0.0018 | 1 |
| O(5B)C(1) | 0.06 | 0.86 | 0.0053 | 0.0018 | 2 |
| O(5B)O(5B) | 0.02 | 0.22 | 0.0009 | 0.0007 | < 1 |
| O(6B)O(6B) | 0.05 | 0.87 | 0.0046 | 0.0022 | 1 |
| O(6B)N(2) | 0.05 | 0.79 | 0.0042 | 0.0020 | 1 |
| N(2)H(1B) | 0.16 | 2.27 | 0.0190 | 0.0022 | 6 |
| N(2A)H(1) | 0.12 | 2.65 | 0.0165 | 0.0055 | 5 |
| N(2B)H(1A) | 0.14 | 1.98 | 0.0155 | 0.0025 | 5 |

Таблица 3. Продолжение.

При этом суммарная энергия симметрически-независимых межмолекулярных взаимодействий, в которые вовлечены молекулы А и В в кристалле тринитропиразола 2, отличается мало (Таблица 4). Так, для взаимодействий О-А и О-В она составляет 22 и 23 ккал/моль соответственно, а для взаимодействий А-А и В-В принимает одинаковое значение в 7 ккал/моль. Разница в суммарной энергии этих взаимодействий для молекул А и В не превышает 1 ккал/моль (38 и 39 ккал/моль по сравнению с 45 ккал/моль для молекулы О), как и в случае описанного выше сиднонимина 1. Обнаруженная «энергетическая» [222] псевдосимметрия сохранялась и при использовании корреляции с плотностью кинетической энергии g(r) в KT(3,-1) [213], что приводило к значениям 53, 45 и 46 ккал/моль для молекул О, А и В соответственно. Это, однако, не проявляется в их зарядах [5], которые заметно различаются для псевдосимметрически-связанных молекул А и В (-0.09 и +0.19 е). Поскольку все три независимые молекулы в кристалле тринитропиразола 2 образуют близкие N-H...N водородные связи (с энергией 5 – 6 ккал/моль), наблюдаемое различие, по-видимому, вызвано многочисленными

взаимодействиями между нитро-группами (с энергией до 3 ккал/моль), которые в зависимости от типа такого взаимодействия могу выступать как в качестве донора, так и акцептора ЭП [237]. Данный результат свидетельствует о том, что даже незначительное изменение молекулярного окружения, вызванное слабыми межмолекулярными взаимодействиями, может приводить к весьма существенному перераспределению заряда между симметрически-независимыми молекулами в кристалле с Z' > 1.

Таблица 4. Суммарные заряды $(\Sigma q_{at})^*$ и энергии межмолекулярных взаимодействий $(\Sigma E_{int})^{**}$, образованных тремя независимыми молекулами в кристалле тринитропиразола **2**.

| Молекула | Σd _{et} e | | ΣE_{int} , | ккал/моль | |
|----------|--------------------------|----|--------------------|-----------|-------|
| WONCKYNU | 2 q at , 0 | 0 | Α | В | Итого |
| 0 | -0.09 | 0 | 22 | 23 | 45 |
| Α | +0.19 | 22 | 7 | 9 | 38 |
| В | -0.09 | 23 | 9 | 7 | 39 |

*) «ошибка» в определении заряда в результате численного интегрирования по атомному бассейну [5] меньше 0.01 е;

) энергии взаимодействий с молекулами **O, **A** и **B** и суммарная энергия взаимодействий, образованных каждой из независимых молекул в кристалле тринитропиразола **2**.

Более того, в тех случаях, когда независимые молекулы в кристалле образуют однотипные межмолекулярные взаимодействия, анализ экспериментального распределения ЭП позволяет обнаружить даже небольшие различия в их энергии и определить их влияние на молекулу и друг на друга на основе одного набора рентгенодифракционных данных. В частности, на примере бис(оксоний) 4-гидрокси-1,3-бензодисульфоната 3 {P 1, R1 = 0.0256, Z' = 1} [238] нами было продемонстрировано [221], что различие в водородных связях,

образованных двумя симметрически-независимыми катионами оксония H_3O^+ в кристалле **3**, приводит к различию в их зарядах и, как результат, появлению нового типа межмолекулярного взаимодействия с участием только одного из них (Рис. 30).



Рис. 28. Общий вид бис(оксоний)сульфоната **3** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний (p = 50%) [221].

Основным типом взаимодействий, в которых обычно участвует катион оксония, являются водородные связи с различными акцепторами, включая лсистемы [239; 240]. Будучи хорошим донором протона, H₃O⁺ является очень плохим его акцептором, поэтому образованные им слабые взаимодействия $O-H...OH_3^+$ [241] редко встречаются в кристаллах [242]. В то же время в солях, содержащих катионы H₃O⁺ и H₅O₂⁺ [243], водородные связи с анионами уменьшают их положительный заряд. Мы предположили, что этого может оказаться достаточным для вовлечения катиона оксония во взаимодействие с лсистемой [244; 245] в качестве донора НЭП (где НЭП – неподеленная пара Взаимодействия НЭП...π-система электронов). хорошо известны для нейтральных молекул и анионов [246; 247; 248; 249], однако возможность участия в них катионов ранее не предполагалась в литературе.

Хотя в различных квантовохимических расчетах [239; 250] модельного комплекса $H_3O^+...C_6H_6$ всегда возникало взаимодействие O–H... π или C–H...O вместо ожидаемого $H_3O(H)^+...\pi$ (в образовании которого в кристаллах также могут участвовать пиразин и триазин согласно анализу Кембриджской базы структурных данных [221]), именно оно наблюдается для одного из двух симметрически-независимых катионов оксония в кристалле бис(оксоний)сульфоната **3** (Рис. 30). Указанный катион оксония $O(1W)H_3^+$, участвующий в водородном связывании с другими анионами (O...O 2.5410(6) – 2.5475(6) Å, OHO 171.5(15) – 176.6(15)°), располагается над ароматическим фрагментом дианиона таким образом, что его атом кислорода направлен в сторону бензольного кольца с минимальным расстоянием O...C в 3.0639(6) Å.

По данным проведенного нами детального анализа распределения ЭП [5], полученного в ходе прецизионного рентгенодифракционного эксперимента для бис(оксоний)сульфоната **3**, эти водородные связи, суммарная энергия которых составляет 57 ккал/моль (**Таблица 5**), «перекачивают» заряд на катион оксония, и вместо формального значения в +1 е он становится близким к нулю (+0.19 е).

Таблица 5. Топологические параметры водородных связей и взаимодействия $H_3O(H \ni \Pi)^+ \dots \pi$ -система в KT(3,-1) в экспериментальном распределении $\ni \Pi$ в кристалле бис(оксоний)сульфоната **3**.

| $\rho(\mathbf{r}), e^{A^{-3}}$ | $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e^{\text{A}-5}$ | -v(r), a.e. | $h_e(\mathbf{r})$, a.e. | E _{int} , ккал/моль |
|--------------------------------|---|---|---|---|
| 0.30 | 7.88 | 0.0584 | 0.0117 | 18 |
| 0.35 | 7.09 | 0.0650 | 0.0043 | 20 |
| 0.31 | 7.54 | 0.0591 | 0.0096 | 19 |
| 0.30 | 7.99 | 0.059 | 0.0120 | 19 |
| 0.25 | 5.91 | 0.0446 | 0.0084 | 14 |
| 0.37 | 6.79 | 0.0682 | 0.0011 | 21 |
| 0.05 | 0.67 | 0.0038 | 0.0016 | 1 |
| | $\rho(\mathbf{r}), e^{\text{Å}^{-3}}$ 0.30 0.35 0.31 0.30 0.25 0.37 0.05 | $\rho(\mathbf{r}), e^{A^{-3}}$ $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e^{A^{-5}}$ 0.307.880.357.090.317.540.307.990.255.910.376.790.050.67 | $\rho(\mathbf{r}), e^{A^{-3}}$ $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e^{A^{-5}}$ $-v(\mathbf{r}), a.e.$ 0.307.880.05840.357.090.06500.317.540.05910.307.990.0590.255.910.04460.376.790.06820.050.670.0038 | $\rho(\mathbf{r}), e^{A^{-3}}$ $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e^{A^{-5}}$ $-v(\mathbf{r}), a.e.$ $h_e(\mathbf{r}), a.e.$ 0.307.880.05840.01170.357.090.06500.00430.317.540.05910.00960.307.990.0590.01200.255.910.04460.00840.376.790.06820.00110.050.670.00380.0016 |

При этом положительный заряд второго независимого H_3O^+ катиона уменьшается только до +0.27 е за счет менее прочных водородных связей с анионом (О...О 2.5415(5) – 2.6428(6) Å, ОНО 171.2(15) – 175.9(15)°) с суммарной энергией в 54 ккал/моль. Стоит отметить, что оценка энергии водородных связей, образованных катионами $H_3O(1W)^+$ и $H_3O(2W)^+$, на основе плотности кинетической энергии g(**r**) в KT(3,-1) [213] приводила к близким значениям (56 и 52 ккал/моль соответственно), которые также подтверждали вывод о более прочных водородных связях катиона $H_3O(1W)^+$, образующего $O...\pi$ контакт с дианионом (Рис. 30).

Хотя НЭП атома кислорода в оксонии является очень «компактной» (Рис. 31), что нами было обнаружено на примере смешанного гидросульфата $K(HSO_4)H_3O(HSO_4)$ **4** {P2₁/c, R1 = 0.0276, Z' = 1} [251] и хорошо согласуется с его низкой эффективностью в качестве акцептора протона [242], в результате такого перераспределения заряда к катиону $H_3O(1W)^+$ она оказывается вовлечена во взаимодействие с π -системой ароматического аниона бензодисульфоната **3**.



Рис. 29. Трехмерное распределение функции локализации электронов (ELF = 0.8) для катиона оксония в кристалле смешанного гидросульфата K(HSO₄)H₃O(HSO₄) **4** [251].

Участие в этом взаимодействии именно НЭП атома кислорода следует из трехмерного распределения деформационной ЭП и функции локализации электронов (ELF), специально предназначенной для визуализации областей накопления ЭП [252]. Более диффузный характер НЭП (Рис. 32), соответствующий домен которой легко идентифицируется по наличию КТ(3,-3) функции $-\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ на 0.35 Å от ядра O(1W), по сравнению с аналогичной в гидросульфате К(HSO₄)H₃O(HSO₄) (Рис. 31) может быть связан с тем, что атом кислорода оксония, имеющий менее положительный заряд в бензодисульфонате 3, более отрицательно заряжен. Стоит отметить, что в обоих случаях НЭП катиона H₃O(1W)⁺ отклоняется от линии, проходящей через соответствующий атом кислорода и центр треугольника, образованного тремя его водородами. В кристалле бензодисульфоната 3 это, во-первых, приводит к появлению взаимодействия O(6)...O(1W), которое можно описать как образованное переносом заряда с одной из НЭП атома О(6) аниона на о*-орбиталь связи O(1W)-H(1WB) аналогично связыванию О...О в смешанном гидросульфате $K(HSO_4)H_3O(HSO_4)$ 4. Во-вторых, НЭП указанного катиона оксония оказывается направлена непосредственно в сторону разрежения ЭП у наиболее положительно заряженного (+0.43 e) атома C(4), которое можно отнести к π^* -орбитали бензольного кольца дианиона.

Соответственно, данный тип межмолекулярного взаимодействия можно описать как $H_3O(H \ni \Pi)^+ ... \pi$. Тогда как взаимодействия катион... π с участием ионов металлов [244; 245] и $H \ni \Pi ... \pi$ с анионами или нейтральными молекулами в качестве донора $H \ni \Pi$ [246; 247; 248; 249] подробно описаны, это первый пример, когда два типа взаимодействий объединяются в одно. Несмотря на то, что энергия подобного взаимодействия (1 ккал/моль; **Таблица 5**) мала, при существенном перераспределении заряда за счет водородных связей оно может реализовываться в ароматических ион-проводящих материалах [253] и оказывать влияние на их проводящие свойства.



Рис. 30. Трехмерное распределение деформационной ЭП (слева) и функции локализации электронов (справа) для $H_3O(HЭП)^+...\pi$ взаимодействия в кристалле бис(оксоний)сульфоната **3**. Синим и зеленым цветами показаны поверхности со значением ДЭП –0.35 и 0.3 еÅ⁻³ соответственно, а желтым – поверхность со значением ELF = 0.8 [221].

Стоит отметить, что наблюдаемая величина переноса заряда с аниона на катионы в кристалле бензодисульфоната 3 (1.53 е) хорошо согласуется с общей энергией водородных связей между ионами (111 ккал/моль). Для сравнения, соответствующие значения для изученного нами смешанного гидросульфата 4 составляют 0.71 е и 56 ккал/моль $K(HSO_4)H_3O(HSO_4)$ (Таблица 6). Сопоставление подобных с результатами исследований для солей нафталиндисульфоновых кислот с разными основаниями [243; 254] (Таблица 6) позволило обнаружить прямую зависимость между этими параметрами (Рис. 33), подтверждая тем самым надежность оценки зарядов ионов, получаемых при топологическом анализе экспериментального распределения ЭП [5], и энергий образуемых ими водородных связей на основе ее корреляции с величиной плотности потенциальной энергии v(**r**) в КТ(3,-1) [93].

Таблица 6. Величина переноса заряда (Δq) и общая энергия взаимодействий (ΣE_{int}), образованных катионом, в кристаллах бис(оксоний)сульфоната **3**, гидросульфата K(HSO₄)H₃O(HSO₄) **4** и солей нафталиндисульфоновых кислот [243; 254].

| Соль | Δq, e | ΣE_{int} , ккал/моль |
|-------------------------|-------|------------------------------|
| Из статьи [243] | 0.55 | 51* |
| $K(HSO_4)H_3O(HSO_4)$ 4 | 0.71 | 56 |
| Из статьи [254] | 1.23 | 99* |
| бис(оксоний)сульфонат 3 | 1.53 | 111 |

*) значение приведено для катион-анионных водородных связей и водородных связей с молекулами воды, выступающими в качестве каналов переноса заряда.



Рис. 31. Соотношение суммарной энергии катион-анионных водородных связей и величины переноса заряда [221] в кристаллах бис(оксоний)сульфоната **3**, гидросульфата K(HSO₄)H₃O(HSO₄) **4** и солей нафталиндисульфоновых кислот [243; 254].

Глава 3. Полиморфные модификации

Аналогично описанным выше кристаллам с Z' > 1, в полиморфных модификациях [3] молекула одного и того же химического соединения находится в разном кристаллическом окружении, что позволяет изучать влияние различных типов образуемых ей межмолекулярных взаимодействий не только на молекулу или друг на друга, но и на макроскопические свойства, которые отличаются для разных полиморфов [3], на основе экспериментального распределения ЭП. Однако в отличие от кристаллов с Z' > 1 для этого необходимы прецизионные рентгенодифракционные данные для каждого из интересующих исследователя полиморфов, что не всегда возможно (особенно в случае нестабильных или даже метастабильных модификаций). По этой причине экспериментальные исследования распределения ЭП в полиморфах проводились достаточно редко [229; 255; 256; 257; 258; 259; 260] и ограничивались, главным образом, оценкой дипольного момента молекулы [5], возрастающего под действием кристаллического окружения, анализом ее электростатического потенциала и обнаружением межмолекулярных взаимодействий [5], образуемых ей в разных полиморфах. В таком случае большее их число в одной из форм приписывали ее более высокой термодинамической стабильности [229], а наличие какого-то определенного типа взаимодействий в одном полиморфе при его отсутствии в другом связывали со свойствами (например, цветом [259]).

Мы предложили использовать экспериментальные распределения ЭП в различных полиморфных модификациях для сопоставления относительных вкладов межмолекулярных взаимодействий (в том числе слабых [261; 262]), образованных одним и тем же химическим соединением, в их кристаллах. В сочетании с возможностью оценки энергии межмолекулярных взаимодействий на основе плотности потенциальной [93] (или кинетической [213]) энергии в КТ(3,-1) это создает условия для выявления тех из них, которые определяют важные макроскопические характеристики полиморфов, связанные с их термодинамической стабильностью [3], такие как плотность и энергия

кристаллической решетки [261; 262; 263]. Однако даже в отсутствие рентгенодифракционных данных высокого разрешения для каждого известного полиморфа (альтернативой которым являются теоретические структурные факторы из квантовохимических расчетов кристаллов [229; 259; 264]) такой подход позволил нам продемонстрировать, что более высокая термодинамическая стабильность одной из модификаций йодноватой кислоты **5** (Рис. 32) связана не с межмолекулярными водородными связями, представляющими собой наиболее часто используемый «инструмент» в инженерии кристаллов, а с очень коротким I...О взаимодействием.



Рис. 32. Общий вид α- (сверху) и γ-форм (снизу) йодноватой кислоты **5** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний (p = 80%).

Две кристаллические формы йодноватой кислоты **5** – метастабильная γ [265] и стабильная α [266; 267] – отличаются тем, что молекулы HIO₃ в них объединяются соответственно в водородно-связанные димеры (О...О 2.665(2) Å) и в бесконечные цепи за счет аналогичной водородной связи (О...О 2.6968(15) Å)

и необычайно короткого I...O (2.4830(10) Å) взаимодействия. Последнее оказывается длиннее только ранее обнаруженного контакта I...O в кристалле La(IO₃)₃(HIO₃) (I...O 2.468(3) Å) [268]. Остальные реализующиеся в двух полиморфах более длинные I...O контакты, которые встречаются во многих йодатах [269], практически не отличаются (2.7362(10) – 3.4441(10) Å в α - и 2.689(2) – 3.336(2) Å в γ -модификациях йодноватой кислоты **5**). Тот факт, что метастабильной является именно та модификация, в которой очень короткое I...O взаимодействие отсутствует, позволяет предположить его основную роль в стабилизации α -полиморфа йодноватой кислоты **5**. На это указывают и заметные различия в геометрических параметрах во фрагменте IO₃ при переходе от γ - к α -модификации. Так, значения длин связей I–O и валентных углов I–O–I возрастают с 1.7865(10) – 1.8984(10) Å и 93.47(5) – 100.64(5)° до 1.804(2) – 1.911(2) Å и 96.4(1) – 101.3(1)° соответственно.

Для количественной оценки вклада данного І...О взаимодействия [263] мы провели топологический анализ [5] экспериментального распределения ЭП в кристалле йодноватой кислоты 5, однако только для ее термодинамически стабильной а-модификации {P2₁2₁2₁, R1 = 0.0155, Z' = 1} [266; 267], качество кристаллов которой позволило получить необходимый для этого набор прецизионных рентгенодифракционных данных. Согласно результатам такого анализа ковалентные связи I-O в молекуле йодноватой кислоты в ее амодификации заметно отличаются по своим топологическим параметрам [5], в первую очередь, величине Лапласиана в их КТ(3,-1), которая изменяется от -6.26 до -0.32 еÅ⁻⁵. Хотя подобное поведение типично для полярных связей [270], в данном случае его также можно связать с различиями в межмолекулярных взаимодействиях, образованных тремя атомами кислорода в кристалле αмодификации 5. Интересно, что связи I(1)-O(1) и I(1)-O(3), которые являются самой короткой (1.7865(10) Å) и самой длинной (1.8984(10) Å) соответственно, имеют частичный двойной характер, о чем свидетельствуют значения их эллиптичности ε [5]. Их заметное отличие от нуля ($\varepsilon = 0.29 - 0.30$) указывает на существенный вклад *п*-компоненты в связях I(1)-O(1) и I(1)-O(3). На том же

основании связь I(1)–O(2), атом кислорода которой участвует в образовании прочного взаимодействия I...O и водородной связи, оказывается почти одинарной ($\varepsilon = 0.12$). Стоит отметить, что соответствующее взаимодействие I...O(2A) является промежуточным [90] ($\rho(\mathbf{r}) = 0.37 \text{ eÅ}^{-3}$, $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = 3.08 \text{ eÅ}^{-5}$ и плотность электронной энергии $h_e(\mathbf{r}) = -0.0120$ а.е.; **Таблица 7**) между этими ковалентными связями, относящимися к взаимодействиям открытых оболочек или *shared interactions* в англоязычной литературе [90], и более слабыми межмолекулярными взаимодействиями (закрытых оболочек или *closed-shell interactions* [90]). Это позволяет говорить о гипервалентном характере атома йода [271] по аналогии с гиперкоординированными соединениями кремния и германия, имеющими такой же промежуточный тип связывания [272; 273].

Анализ трехмерного распределения деформационной ЭП (Рис. 33) и функции локализации электронов (Рис. 34) для указанного взаимодействия в кристалле α-модификации йодноватой кислоты **5** четко показывает, что направление неподеленной электронной пары (НЭП) атома O(2A) совпадает с положением области разрежения ЭП у атома йода на продолжении линии связи I–O(3); значение угла O(2A)...I–O(3) составляет 174.46(4)°. Это позволяет описать данный короткий I...O контакт как галогенную связь [209].



Рис. 33. Трехмерное распределение деформационной ЭП для связи I...O(2A) в кристалле α-модификации йодноватой кислоты **5**. Синим и красным цветами показаны поверхности со значением ДЭП –0.3 и 0.3 еÅ⁻³ соответственно [263].

В общем случае, к галогенным связям [209] относят взаимодействия *R*-*X*...*B* между ковалентно-связанным атомом галогена (X), выступающим в качестве акцептора $Э\Pi$, и отрицательно-заряженным атомом-донором (B) в нейтральной молекуле, как в случае йодноватой кислоты 5, или анионе [274]. При этом атом В, выполняющий роль нуклеофила [157], приближается к атому галогена Х со стороны т.н. «сигма-дырки» (sigma-hole в англоязычной литературе [275]), упомянутой выше области положительного потенциала на продолжении линии связи *R*-*X*. Нами также был впервые описан пример галогенной связи «амфотерного» типа [276], обнаруженной при анализе экспериментального распределения ЭП в сокристалле йодида N-метилпиразиния с молекулярным йодом 6 {P $\overline{1}$, R1 = 0.0176, Z' = 1}. В нем при образовании галогенной связи I⁻...I–I....I⁻ (I–I 3.3501(3) Å, I(1)–I(2)–I(2А) ~180°, 5 ккал/моль) йодид-анион и атом йода одновременно выступали в качестве донора и акцептора ЭП. Впоследствии аналогичный тип межмолекулярного I…I взаимодействия наблюдался также для молекулярного йода [95]. Хотя в кристалле 6 его можно было связать с влиянием более слабых межмолекулярных взаимодействий (с суммарной энергией 13 ккал/моль) [276], в обоих случаях [276; 95] он сохранялся распределении ЭП, полученном только В на основе прецизионных рентгенодифракционных данных. Однако в общем случае галогенные связи, описываемые В рамках стандартной модели «сигма-дырки», являются направленными и селективными взаимодействиями [277; 278], которые по своей прочности не уступают классическим водородным связям и которые уже успешно использовались в супрамолекулярной химии для разработки лекарств, в науках о живом и материаловедении [209]. Это дополнительно подтверждает наше предположение о важной роли взаимодействия I...O(2A), также представляющего собой галогенную связь, в стабилизации α-модификации йодноватой кислоты 5.

Кроме того, ковалентно-связанный атом йода в ее кристалле дополнительно участвует в образовании более длинных I...O контактов (2.7362(10) – 3.4441(10) Å), выступая как в качестве акцептора, так и донора ЭП (Рис. 34). В последнем случае его диффузная НЭП, положение которой значительно отличается от

ожидаемого для фрагмента IO₃, направлена между тремя максимумами ЭП, соответствующими НЭП атома O(1C) соседней молекулы йодноватой кислоты 5 (I...O 2.8503(10) Å). Присутствие трех максимумов вокруг атомов кислорода указывает на существенный вклад резонансной формы с формально единичным порядком ковалентных связей I–O, образованных по донорно-акцепторному $(O \rightarrow I - O)$ механизму.



Рис. 34. Трехмерное распределение функции локализации электронов (ELF = 0.8) вокруг атома йода в кристалле α-модификации йодноватой кислоты **5** [263].

Оцененная на основе экспериментального распределения ЭП (как $-0.5 \times v(\mathbf{r})$ [93]) энергия взаимодействия I...O(2A) в α-модификации йодноватой кислоты **5** составила 17 ккал/моль, тогда как в случае водородной связи она равна 14 ккал/моль; для остальных межмолекулярных взаимодействий I...O она лежит в интервале 1 – 6 ккал/моль (**Таблица 7**). При использовании для оценки энергии галогенной связи I...O(2A) ее корреляции с плотностью потенциальной энергии $v(\mathbf{r})$ в KT(3,-1), специально предложенной для взаимодействий с участием атома йода (-0.68×v(**r**) [95]), соответствующее значение оказывалось еще выше (24 ккал/моль). С другой стороны, применение более подходящей для этой цели корреляции с плотностью кинетической энергии g(**r**) как 0.67×g(**r**) [95] приводило к энергии галогенной связи I...O(2A) (18 ккал/моль), близкой к полученной нами как $-0.5 \times v(\mathbf{r})$ [93] (17 ккал/моль). Энергия водородной связи и более слабых межмолекулярных взаимодействий в α -модификации йодноватой кислоты 5, оцененная как $0.429 \times g(\mathbf{r})$ [213] по аналогии с описанными выше кристаллами с несколькими независимыми молекулами (Глава 2), также составляла 14 и 1 – 6 ккал/моль соответственно.

Таблица 7. Топологические параметры межмолекулярных взаимодействий в КТ(3,-1) в экспериментальном распределении ЭП в кристалле α-модификации йодноватой кислоты **5**.

| Взаимодействие | $\rho(\mathbf{r}), e^{A^{-3}}$ | $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e \text{Å}^{-5}$ | -v(r), a.e. | $h_e(\mathbf{r})$, a.e. | E _{int} , ккал/моль |
|----------------|--------------------------------|--|----------------------|--------------------------|------------------------------|
| I(1)O(2A) | 0.37 | 3.08 | 0.0558 | -0.0120 | 17 |
| O(2)H(3OA) | 0.28 | 5.32 | 0.0463 | 0.0045 | 14 |
| I(1)O(1B) | 0.18 | 1.79 | 0.0204 | 0.0009 | 6 |
| I(1)O(1C) | 0.15 | 1.52 | 0.0151 | 0.0004 | 5 |
| I(1)O(3C) | 0.08 | 0.91 | 0.0067 | 0.0014 | 2 |
| I(1)O(3D) | 0.07 | 0.86 | 0.0056 | 0.0017 | 2 |
| O(1)O(3E) | 0.05 | 0.71 | 0.0040 | 0.0017 | 1 |
| O(3)O(3E) | 0.05 | 0.67 | 0.0037 | 0.0016 | 1 |

При этом проведенный квантовохимический расчет (функционал B97D) соответствующего димера йодноватой кислоты в ее α-модификации (Рис. 32) не смог воспроизвести ни расстояние I...O (которое в результате удлинилось до 2.673 Å), ни энергию галогенной связи (7 ккал/моль) в отличие от водородной, для которой оба рассчитанных параметра (2.674 Å и 14 ккал/моль) хорошо воспроизводили экспериментальные. Стоит, однако, отметить, что энергия близкого по геометрии I...O взаимодействия в изолированном димере (2.7362(10) Å) также оказалась равной 6 ккал/моль, а галогенная связь I...O аналогичной длины (2.7253(10) Å) [279] в комплексе 4,4'-дипиридил-N,N'-диоксида с 1,4-дийодтетрафторбензолом имеет энергию 7 ккал/моль. Это дополнительно

подтверждает надежность значений энергии межмолекулярных взаимодействий в кристалле α-модификации йодноватой кислоты **5**, оцененных при помощи корреляции с плотностью потенциальной энергии v(**r**) в KT(3,-1) [93] на основе экспериментального распределения ЭП по рентгенодифракционных данных.

Из анализа атомных зарядов, полученных путем интегрирования функции ЭП [5] для модельного димера йодноватой кислоты **5** (Рис. 35, **Таблица 8**), следует, что для двух типов взаимодействий: водородной связи и взаимодействия I...O(2A) – наблюдается похожая картина перераспределения заряда. В обоих случаях отрицательный заряд участвующих в них атомов кислорода (O(2), O(3A) и O(3), O(2A) соответственно) и положительный – атомов водорода H(3OA) и йода I(1) увеличивается. Полученное таким образом значение для атома йода (+2.15 e), образующего галогенную связь I...O(2A), близко к таковому в кристалле α-модификации йодноватой кислоты **5** (+2.20 e).



Рис. 35. Общий вид изолированного димера в кристалле α-модификации йодноватой кислоты **5** и заряды атомов, полученные интегрированием ЭП по атомных бассейнам [5], по данным квантовохимического расчета [263].
Таблица 8. Заряды (q_{at}) атомов в молекуле йодноватой кислоты **5** по данным прецизионного рентгенодифракционного исследования ее α-модификации (PCA) и квантовохимического расчета димера (DFT).

| Атом | q _{at} (PCA), e* | $q_{at}(DFT), e^{**}$ |
|-------|---------------------------|-----------------------|
| I(1) | +2.20 | +2.15 [+2.10] |
| O(1) | -0.95 | -0.82 [-0.81] |
| O(2) | -0.85 | -0.94 [-0.91] |
| O(3) | -0.83 | -0.97 [-0.97] |
| H(3O) | +0.43 | +0.56 [+0.61] |

*) «ошибка» в определении заряда в результате численного интегрирования по атомному бассейну [5] меньше 0.01 е;

**) в квадратных скобках приведено значение для второй молекулы в димере, которой принадлежит атом O(2A).

Это также согласуется с молекулярными и структурными особенностями γ модификации йодноватой кислоты **5**, в которой указанное взаимодействие I...O(2A) отсутствует (Рис. 32). Учитывая, что водородная связь в ней настолько же прочная, как и в α-модификации, небольшое удлинение связи I(1)–O(3)H от 1.873(2) до 1.8984(10) Å в последней обусловлено переносом заряда HЭП(O) $\rightarrow \sigma^*$ (I–OH), сопровождающим образование галогенной связи I...O(2A). Стоит отметить, что γ -модификация йодноватой кислоты **5** с близкой по энергии водородной связью (14 ккал/моль) и даже более короткими расстояниями I...O (если исключить из рассмотрения галогенную связь I...O(2A)), тем не менее, является метастабильной.

Полученные нами экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что именно галогенная, а не водородная связь обуславливает стабильность αполиморфа йодноватой кислоты **5**. Последнее также подтверждается тем фактом, что подобный мотив (Рис. 32 сверху) супрамолекулярной организации сохраняется в изоэлектронных и изоморфных системах, IO₂F [280] и XeO₃ [281] (хотя в этих случаях вместо водородной связи в α -модификации йодноватой кислоты **5** важный вклад в формирование соответствующих кристаллов могут вносить дополнительные взаимодействия О...F и О...О). Более того, хотя остальные I...О взаимодействия в α -модификации йодноватой кислоты **5** существенно слабее (с энергией 1 – 6 ккал/моль), вместе они вносят в энергию ее кристаллической решетки (49 ккал/моль), рассчитанную как сумма энергий всех симметрически-независимых межмолекулярных взаимодействий в кристалле [97; 98; 99], столько же (14 ккал/моль), сколько и заметно более прочная водородная связь (14 ккал/моль). Принимая во внимание, насколько часто взаимодействия I...O (см. [269] и ссылки там) встречаются в твердом состоянии, они, вероятно, являются неотъемлемой особенностью IO₃ фрагмента.

Конкуренция связей слабых водородных И межмолекулярных взаимодействий в полиморфных модификациях, а также ИХ вклады В свойства молекулярных кристаллов, макроскопические связанные c ИХ термодинамической стабильностью, нами количественно описаны [261] на примере двух стабильных полиморфов парацетамола (ацетаминофена; Рис. 36): моноклинного 7a { $P2_1/n$, R1 = 0.0368, Z' = 1} и ромбического 7b {Pbca, R1 =0.0346, Z' = 1 { (Рис. 37) [282]. Его третья модификация является метастабильной и существует в очень специфических условиях, что затрудняет ее детальное описание [283].



Рис. 36. Общий вид молекулы парацетамола в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний (p = 50%) [261].

Интерес к полиморфам парацетамола вызван не только их активным использованием в медицине (в качестве широко известного жаропонижающего фармпрепарата), но и тем, что для них не выполняется эмпирическое «правило плотности» [284]. Согласно ему более термодинамически стабильная полиморфная модификация должна быть более плотной, что наблюдается для подавляющего большинства систем, проявляющих полиморфизм [3]. Однако в парацетамола плотность наиболее термодинамически стабильной случае модификации 7а оказывается заметно ниже, чем у менее стабильной модификации 7b (1.338(1) г/см³ по сравнению с 1.383(1) г/см³), с чем может быть частично связано [285] различное поведение этого фармпрепарата при таблетировании [286].



Рис. 37. Фрагменты кристаллической упаковки парацетамола в двух полиморфах: моноклинном **7a** (сверху) и ромбическом **7b** (снизу) [261].

Для ответа на вопрос о причинах такого противоречия нами проведен топологический анализ [5] функции распределения ЭП, полученной из рентгенодифракционных обоих полиморфов прецизионных данных для парацетамола при 100 К. Хотя исследование экспериментального распределения ЭП уже проводилось для формы 7а [176; 287], оно ограничивалось только описанием особенностей внутримолекулярного связывания. Стоит также отметить, что динамического разупорядочения метильной группы, обнаруженного ранее при 85 К при помощи базы данных «инвариомов» [176], нами не наблюдалось.

Обе модификации парацетамола содержат водородно-связанные слои (Рис. 37), которые объединяются друг с другом множеством слабых очень взаимодействий С-Н...О, С-Н...л, Н...Н (и л...л типа в 7а), обнаруживаемых по наличию КТ(3,-1) [5] в экспериментальном распределении ЭП. При этом соответствующие водородные связи О-Н...О и N-Н...О в 7a прочнее, чем в 7b (O(1)...O(2) 2.6523(4) Å и N(1)...O(1) 2.9040(4) Å против 2.7072(4) Å и 2.9354(4) Å), тогда как прочность остальных взаимодействий в двух модификациях изменяется незначительно. В частности, энергии водородных связей составляли 6 – 11 и 4 – 9 ккал/моль соответственно (или 7 – 13 и 6 – 12 ккал/моль при корреляции с плотностью кинетической энергии [213]): использовании аналогичные значения для слабых взаимодействий между слоями в обоих случаях не превышали 1 ккал/моль (Таблица 9 и Таблица 10). Это согласуется с дипольными моментами, также полученными нами из данных о распределении ЭП [5] в двух модификациях, которые равны 8.5 и 7.8 Дб в 7а и 7b соответственно. Более высокое значение дипольного момента молекулы парацетамола наблюдается в кристалле с более прочными водородными связями.

| $\rho(\mathbf{r}), e\text{Å}^{-3}$ | $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e \text{Å}^{-5}$ | -v(r), a.e. | $h_e(\mathbf{r})$, a.e. | E _{int} , ккал/моль |
|------------------------------------|--|---|---|---|
| 0.13 | 3.13 | 0.0191 | 0.0067 | б |
| 0.18 | 6.17 | 0.0344 | 0.0148 | 11 |
| 0.03 | 0.55 | 0.0027 | 0.0015 | 1 |
| 0.03 | 0.44 | 0.0021 | 0.0012 | < 1 |
| 0.04 | 0.50 | 0.0029 | 0.0011 | 1 |
| 0.03 | 0.49 | 0.0025 | 0.0013 | 1 |
| 0.03 | 0.34 | 0.0017 | 0.0009 | < 1 |
| 0.03 | 0.35 | 0.0020 | 0.0008 | < 1 |
| 0.03 | 0.36 | 0.0019 | 0.0009 | < 1 |
| 0.04 | 0.48 | 0.0029 | 0.0011 | 1 |
| 0.02 | 0.29 | 0.0012 | 0.0009 | < 1 |
| 0.02 | 0.47 | 0.0019 | 0.0015 | < 1 |
| | $ ho(\mathbf{r}), eÅ^{-3}$ 0.13 0.18 0.03 0.03 0.04 0.03 0.03 0.03 0.03 0.03 | $\rho(\mathbf{r}), eÅ^{-3}$ $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), eÅ^{-5}$ 0.133.130.186.170.030.550.030.440.040.500.030.490.030.340.030.350.030.360.040.480.020.47 | $\rho(\mathbf{r}), e\dot{A}^{-3}$ $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e\dot{A}^{-5}$ $-v(\mathbf{r}), a.e.$ 0.133.130.01910.186.170.03440.030.550.00270.030.440.00210.040.500.00290.030.490.00250.030.340.00170.030.350.00200.030.360.00190.040.480.00290.020.290.0120.020.470.0019 | $\rho(\mathbf{r}), e\dot{A}^{-3}$ $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e\dot{A}^{-5}$ $-v(\mathbf{r}), a.e.$ $h_e(\mathbf{r}), a.e.$ 0.133.130.01910.00670.186.170.03440.01480.030.550.00270.00150.030.440.00210.00120.040.500.00290.00110.030.490.00250.00130.030.340.00170.00090.030.350.00200.00080.030.360.00190.00090.040.480.00290.01110.020.290.00120.0090.020.470.00190.0015 |

Таблица 9. Топологические параметры межмолекулярных взаимодействий в КТ(3,-1) в экспериментальном распределении ЭП в полиморфной модификации парацетамола **7а**.

Энергия кристаллической решетки, оцененная на основе экспериментального распределения ЭП в кристалле аналогично тому, как это было сделано для описанной выше α-модификации йодноватой кислоты 5, составила 24 и 21 ккал/моль для полиморфов 7а и 7b соответственно (Таблица 11). Для сравнения, проведенные квантовохимические расчеты PBE0/6-31G** двух кристаллов привели к близким значениям, равным 26.5 и 25.5 ккал/моль. Полученные величины энергии решетки воспроизводят относительную стабильность полиморфов, установленную термохимическими методами 7a > 7b [282], хотя и переоценивают разницу в измеренных для них энтальпиях сублимации (0.5 ккал/моль). Аналогичная ситуация наблюдалась и при использовании для оценки полуколичественной взаимодействий энергии корреляции с плотностью

кинетической энергии в КТ(3,-1) как 0.429×g(**r**) [213], которая приводила к значениям 29 и 28 ккал/моль.

Таблица 10. Топологические параметры межмолекулярных взаимодействий в КТ(3,-1) в экспериментальном распределении ЭП в полиморфной модификации парацетамола **7b**.

| Взаимодействие | $\rho(\mathbf{r}), e^{A^{-3}}$ | $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e \text{Å}^{-5}$ | -v(r), a.e. | $h_e(\mathbf{r})$, a.e. | E _{int} , ккал/моль |
|----------------|--------------------------------|--|----------------------|--------------------------|------------------------------|
| O(1)H(1N) | 0.10 | 2.85 | 0.0148 | 0.0074 | 4 |
| O(2)H(1O) | 0.14 | 6.01 | 0.0294 | 0.0165 | 9 |
| O(2)H(8C) | 0.02 | 0.39 | 0.0018 | 0.0012 | < 1 |
| O(2)H(8A) | 0.02 | 0.36 | 0.0016 | 0.0011 | < 1 |
| O(1)H(8A) | 0.03 | 0.48 | 0.0024 | 0.0013 | < 1 |
| N(1)H(8B) | 0.04 | 0.46 | 0.0025 | 0.0011 | 1 |
| C(1)H(2) | 0.05 | 0.62 | 0.0036 | 0.0014 | 1 |
| C(1)H(5) | 0.04 | 0.54 | 0.0028 | 0.0014 | 1 |
| H(2)H(5) | 0.04 | 0.47 | 0.0026 | 0.0011 | 1 |
| H(3)H(8A) | 0.03 | 0.47 | 0.0023 | 0.0013 | 1 |
| H(3)H(8C) | 0.02 | 0.21 | 0.0009 | 0.0007 | < 1 |
| H(6)H(8B) | 0.05 | 0.62 | 0.0036 | 0.0014 | 1 |

Стоит отметить, что энергия молекулы парацетамола в двух полиморфах, оцененная на основе прецизионных рентгенодифракционных данных [5], также согласовалась с их относительной стабильностью. Так, по своему абсолютному значению она оказывается больше в более термодинамически устойчивой фазе **7a**. В то же время этот параметр очень чувствителен к незначительному изменению кристаллического окружения, поэтому разница в энергии молекулы в **7a** и **7b** достигает 0.6 а.е.

Сравнение вкладов водородных связей, объединяющих молекулы в бесконечные слои, и слабых межмолекулярных взаимодействий, связывающих

эти слои друг с другом, в энергию кристаллической упаковки двух полиморфов парацетамола (**Таблица 11**) показало, что первые в сумме вносят 17 (**7a**) и 13 (**7b**) ккал/моль, а вторые – 7 и 8 ккал/моль. Соответствующие значения, полученные на основе плотности кинетической энергии в KT(3,-1) [213], составляли 20 (**7a**) и 18 (**7b**) ккал/моль для водородных связей и 9 (**7a**) и 10 (**7b**) ккал/моль для слабых взаимодействий. Это, однако, согласуется с объемом [5] молекулы парацетамола, который заметно меньше в кристалле **7b** (180.7 против 186.7 Å³). Другими словами, водородные связи организуют молекулы в двумерные ассоциаты, а за образование кристаллов, в первую очередь, отвечают слабые взаимодействия. Стоит также отметить, что именно они в основном влияют на распределение заряда в молекуле, поскольку максимальное различие в зарядах наблюдается для тех атомов, которые не участвуют в водородном связывании.

Хотя более высокая стабильность модификации **7a** обусловлена более прочными водородными связями, слабые взаимодействия между водородносвязанными слоями (каждое с энергией меньше 1 ккал/моль) приводят к более плотной упаковке молекул в менее термодинамически стабильной модификации **7b** и, как результат, ее более высокой плотности.

| Полиморф | Водородные | Др. | Сумма | Энергия решетки |
|----------|------------|----------------|----------------|-----------------|
| полиморф | СВЯЗИ | взаимодействия | $\sum E_{int}$ | (теор.) |
| 7a | 17 | 7 | 24 | 26.5 [28.2]* |
| 7b | 13 | 8 | 21 | 25.5 [27.7] |

Таблица 11. Энергия (ккал/моль) водородных связей и слабых межмолекулярных взаимодействий в полиморфах парацетамола **7а** и **7b**.

*) в квадратных скобках приведены экспериментально измеренные энтальпии сублимации [271].

Полученные данные на количественном уровне показывают, что принцип плотнейшей упаковки при наличии в кристалле функциональных групп,

способных к образованию прочных межмолекулярных взаимодействий, может приводить к неправильным выводам об устойчивости разных полиморфов [3]. Предложенный нами подход к определению относительной термодинамической стабильности полиморфных модификаций при помощи прецизионных рентгенодифракционных исследований распределения ЭП позволяет также оценивать энергию их кристаллической решетки (и, соответственно, связанную с ней энтальпию сублимации), что важно в тех случаях, когда термохимические данные недоступны, как, например, для описанной выше йодноватой кислоты 5. Дополнительным преимуществом этого подхода перед измерением энтальпии сублимации или расчетом энергии решетки полиморфов методами квантовой химии (как разницы в энергии молекулы в кристалле и в изолированном состоянии) является возможность оценки вклада каждого взаимодействия или определенных формирование кристаллов типов В молекулярными ИХ соединениями и в их макроскопические свойства, такие как плотность. От последней, в частности, напрямую зависит выбор полиморфной модификации фармпрепарата для таблетирования [285].

В случае ионных кристаллов предложенный экспериментальный подход позволяет оценивать относительное значение энергии решетки полиморфных модификаций, что нами впервые установлено [262] на примере карбоната кальция CaCO₃ [288]. Карбонат кальция существует в природе в виде двух устойчивых модификаций (Рис. 38) – кальцита **8a** {R 3c, R1 = 0.0276, Z' = 1/6} и арагонита **8b** {Pnma, R1 = 0.0224, Z' = 1/2}, в которых координационные числа атома кальция равны 6 и 9 соответственно. При этом менее устойчивая модификация **8b**, которая превращается в **8a** при нагревании [289; 290], характеризуется большей энергией решетки (по разным оценкам различие составляет от 2 [291] до 7 [292] ккал/моль) и большей плотностью (2.93 по сравнению с 2.73 г/см³ при комнатной температуре [293] и 2.960 по сравнению с 2.718 г/см³ при 100 К). Последняя особенность, характерная для всех солей со структурами кальцита и арагонита [294], также идет в разрез с упомянутым выше «правилом плотности» [3]. Хотя лежащий в его основе «принцип плотнейшей упаковки» Китайгородского [284]

относится к области органической кристаллохимии, некоторые карбонаты металлов имеют более сложную супрамолекулярную организацию, чем простые неорганические соли, включающую множество коротких контактов О...О между карбонат-анионами (Рис. 38) [295]. Этим они напоминают молекулярные кристаллы [296], для которых должно выполняться «правило плотности». Стоит отметить, что ватерит [293] (2.63 г/см³), который является наименее стабильной модификацией CaCO₃, имеет самую низкую плотность среди трех форм. Однако для кальцита и арагонита наблюдается обратная ситуация.



Рис. 38. Фрагмент кристаллической упаковки кальцита **8a** (слева) и арагонита **8b** (справа). Атомы кальция и карбонат–анионы в кальците занимают частные положения с $\overline{3}$ и 32 симметрией соответственно, а в арагоните – плоскость m [262].

Данный факт нельзя объяснить катион-анионными связями, поскольку в арагоните **8b** они значительно длиннее (2.4086(5) – 2.6457(2) Å по сравнению с 2.3559(2) Å). Так, хорошо известно, что структуру типа кальцита предпочитают карбонаты с небольшими катионами, а типа арагонита – те, в которых радиус иона металла больше 0.98 Å [297]. Кроме того, именно в арагонит легко внедряются катионы металлов большего размера (например, Sr или Rb) [293; 296], т.е. он содержит «полости» большего размера [296], чем кальцит, и его кристаллическая упаковка должна быть более «рыхлой», а это противоречит его большей плотности.

С другой стороны, в обеих модификациях CaCO₃ присутствуют укороченные О...О контакты между карбонат-анионами (Рис. 39), наблюдающиеся во всех карбонатах щелочноземельных металлов и для многих щелочных металлов [296]. Однако в арагоните **8b** эти контакты заметно короче (2.7283(6) - 3.0623(6) Å), чем в кальците **8a** (3.1771(4) Å). На этом основании мы предположили, что, как и в случае полиморфов парацетамола **7a** и **7b**, плотность менее стабильной модификации карбоната кальция является результатом не прочных Ca–O связей, а слабых анион-анионных взаимодействий. Хотя связывающий характер последних до сих пор ставится под сомнение, целый ряд экспериментальных данных (в том числе накопленных нами [298]) свидетельствует об обратном. Стоит отметить, что аналогичная ситуация ранее наблюдалась для взаимодействий Н...Н [299; 300], стабилизирующая природа которых до недавнего времени [301] была предметом оживленных дискуссий [302; 303].



Рис. 39. Распределение деформационной ЭП для О...О взаимодействия между анионами в кальците **8a** (слева) и в арагоните **8b** (справа). Контуры построены с шагом 0.1 еÅ⁻³, отрицательные значения показаны пунктирными линиями [262].

Это подтвердил и топологический анализ [5] распределения ЭП, полученного из прецизионных рентгенодифракционных данных для кальцита **8a** и арагонита

8b (**Таблица 12**). Подобное исследование ранее уже проводилось для модификации **8a** [304; 305], но оно ограничивалось визуальным анализом распределения ЭП, которое указывало на наличие анион-анионных взаимодействий, возникающих вследствие перекрывания НЭП атомов кислорода.

Таблица 12. Топологические параметры межмолекулярных взаимодействий в КТ(3,-1) в экспериментальном распределении ЭП в кальците **8a** и арагоните **8b**.

| Взаимодействие | $\rho(\mathbf{r}), e^{A^{-3}}$ | $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e \text{Å}^{-5}$ | -v(r), a.e. | $h_e(\mathbf{r})$, a.e. | E _{int} , ккал/моль | | | |
|-----------------|--------------------------------|--|----------------------|--------------------------|------------------------------|--|--|--|
| | кальцит 8а | | | | | | | |
| Ca(1)-O(1) [6]* | 0.24 | 4.50 | 0.0375 | 0.0046 | 12 | | | |
| O(1)O(1') [6] | 0.05 | 0.57 | 0.0036 | 0.0012 | 1 | | | |
| | | арагони | т 8b | | | | | |
| Ca(1)-O(1) [2] | 0.16 | 2.71 | 0.0210 | 0.0036 | 7 | | | |
| Ca(1)-O(1A) [2] | 0.20 | 3.40 | 0.0276 | 0.0039 | 9 | | | |
| Ca(1)-O(2B) [1] | 0.21 | 3.78 | 0.0311 | 0.0040 | 10 | | | |
| Ca(1)-O(1C) [2] | 0.17 | 2.90 | 0.0230 | 0.0036 | 7 | | | |
| Ca(1)-O(2C) [2] | 0.14 | 2.06 | 0.0157 | 0.0028 | 5 | | | |
| O(1)O(1D) [1] | 0.10 | 1.23 | 0.0096 | 0.0016 | 3 | | | |
| O(1)O(1A) [1] | 0.08 | 0.68 | 0.0056 | 0.0008 | 1 | | | |
| O(2)O(2E) [2] | 0.08 | 0.85 | 0.0066 | 0.0011 | 2 | | | |
| O(2)O(1F) [2] | 0.06 | 0.66 | 0.0046 | 0.0011 | 1 | | | |
| C(1)C(1B) [2] | 0.09 | 0.92 | 0.0078 | 0.0009 | 3 | | | |

*) в квадратных скобках указано число взаимодействий данного типа, приходящееся на формульную единицу CaCO₃.

Энергия анион-анионных взаимодействий в кристаллах **8a** и **8b** невелика (1 – 3 ккал/моль), однако они оказались даже прочнее, чем любое из ван-дерваальсовых взаимодействий в описанных выше полиморфах парацетамола. При этом наибольшее значение энергии наблюдалось для самого короткого О...О контакта в 8b (2.7283(6) Å, 3 ккал/моль), что дополнительно подтверждает представлений об несостоятельность классических исключительно взаимодействий. Хотя характере анион-анионных отталкивающем взаимодействия О...О в арагоните являются слабыми и, следовательно, довольно легко разрушаются при его превращении в кальцит, протекающее с поворотом карбонат-анионов на 30° [306], они все еще остаются в последней фазе. Энергия Са-О связей, почти линейно коррелирующая с их длиной, составляет 12 и 5 – 10 ккал/моль в кальците 8a и арагоните 8b соответственно (Таблица 12). Стоит используемая для их оценки отметить, что корреляция с плотностью потенциальной энергии v(r) в КТ(3,-1) [93] ранее уже применялась к взаимодействиям Mg...С и Ca...С (с энергией 12 – 16 ккал/моль) для оценки энергии адсорбции алканов на ионах щелочных металлов Mg²⁺ и Ca²⁺ в цеолитах [215; 216].

Энергия всех этих взаимодействий, приходящаяся на одну формульную единицу CaCO₃, в кальците **8a** и арагоните **8b** достигает 78 и 82 ккал/моль (Таблица 13) в полном соответствии с литературными данными [307; 308], которые более высокую стабильность модификации 8а по сравнению с 8b приписывают энтропийной составляющей [292; 309; 310]. Оценка энергии взаимодействий как 0.429×g(r) [213] приводит к близким значениям в 76 и 82 ккал/моль соответственно; энергия индивидуальных связей Са-О при этом составляла 11 ккал/моль в кальците 8а и 5 – 10 ккал/моль в арагоните 8b. Как и ожидалось, абсолютные значения суммарной энергии взаимодействий в 8a и 8b не совпадают с рассчитанными для них энергиями решетки [291], поскольку не принимается во внимание перенос заряда (различие между зарядами ионов в кристалле и в изолированном состоянии). Однако разница этих величин в 4 ккал/моль ккал/моль (или 6 при использовании оценки энергии для взаимодействий плотности кинетической энергии g(r) [213]), полученная из анализа экспериментального распределения ЭП с учетом близкой геометрии ионов [308] и их зарядов [5] в модификациях 8а и 8b (1.45 и 1.49 е соответственно), отлично согласуется с приведенными выше значениями разницы

в энергии их кристаллической решетки (2 – 7 ккал/моль [291];[292]) и энтальпии перехода (0.05 – 1.2 ккал/моль [292]).

Следовательно, предложенный нами подход для количественной оценки относительных энергий кристаллической решетки полиморфных модификаций на основе рентгенодифракционных данных в равной мере применим и для ионных соединений.

Таблица 13. Суммарная энергия (ккал/моль) взаимодействий в кальците **8a** и арагоните **8b**, приходящаяся на одну формульную единицу соли CaCO₃.

| Взаимодействие | 8a | 8b |
|----------------------|----|----|
| Ca-O | 72 | 66 |
| $CO_3^{2-}CO_3^{2-}$ | 6 | 16 |
| Сумма | 78 | 82 |

При разделении вкладов двух типов взаимодействий в 8а и 8b (Таблица 13) оказывается, что катион-анионные связи в кальците 8а и арагоните 8b вносят 72 и ккал/моль, а анион-анионные взаимодействия – 6 и 16 66 ккал/моль соответственно. Близкие значения: 68 и 64 ккал/моль и 8 и 18 ккал/моль – были получены при использовании корреляции с плотностью кинетической энергии в КТ(3,-1) [213]. Стоит отметить, что объем карбонат-анионов, оцененный при помощи топологического анализа экспериментального распределения ЭП [12], в 8b заметно меньше (42.9 Å³ по сравнению с 47.4 Å³ в 8a). Это, с учетом практически одинаковых объемов катионов кальция в двух кристаллических формах (13.7 и 13.3 Å³), однозначно указывает на «стягивающий» эффект взаимодействий между карбонат-анионами, приводящий к локальному их «уплотнению» и, как результат, к более плотной упаковке в арагоните 8b. При этом анион-анионные взаимодействия обеспечивают не только бо́льшую плотность данной модификации карбоната кальция, но и более высокую энергию его кристаллической решетки.

Интересно, что при переходе между двумя модификациями 8а и 8b (например, при превращении арагонита 8b в кальцит 8a при нагревании [276; взаимодействий 277]) увеличение вклада одного типа сопровождается уменьшением вклада другого (Таблица 13), как в описанных выше полиморфах 7**а и 7**b (Таблица 11). Соответственно, анион-анионные парацетамола взаимодействия, образование которых характерно для карбонат-, нитрат- и ряда других анионов [298], могут играть такую же роль в формировании кристаллов солей и их макроскопических свойствах, как и слабые ван-дер-ваальсовые взаимодействия в случае нейтральных соединений.

Наличие анион-анионных взаимодействий в 8а и 8b можно было бы гипотетически связать с высокой симметрией их кристаллов ('symmetry-induced'; Рис. 38), характерной для неорганических соединений. Однако их важный вклад в формирование низкосимметричных кристаллов органических солей следует из [311] аммонийной полученных нами данных для соли 3,5-динитро-4аминопиразола. Она кристаллизуется из водного раствора в виде двух кристаллических форм («сольватоморфов» [3]), отличающихся количеством молекул воды (Рис. 40): в виде гидрата 9а $\{P2_1/c, R1 = 0.0330, Z' = 1\}$ и полугидрата 9b с двумя независимыми формульными единицами соли { $P \bar{1}, R1 =$ 0.0328, Z' = 1.

Два симметрически-независимых аниона 3,5-динитро-4-аминопиразола в полугидрате **9b** (Рис. 40) различаются углами разворота нитрогрупп относительно плоскости пиразола, которые составляют 3.49(3) и $1.80(3)^{\circ}$ в одном анионе и $4.01(3)^{\circ}$ и $8.78(3)^{\circ}$ – во втором. При этом максимальное значение наблюдалось для нитрогруппы N(5A)O₂, которая участвует в образовании водородной связи с молекулой воды (Рис. 40). Соответствующие углы разворота в гидрате **9a** принимают значения 4.27(2) и $3.71(2)^{\circ}$, что, очевидно, связано с различием в кристаллическом окружении аниона 3,5-динитро-4-аминопиразола в сольватоморфах **9a** и **9b**.



Рис. 40. Общий вид соли динитроаминопиразола в гидрате **9a** (слева) и в полугидрате **9b** (справа) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний (p = 50%) [311].

Переход от гидрата **9a** к полугидрату **9b** сопровождается «уплотнением» кристаллической структуры (1.733 против 1.683 г/см³ при 100 K), вызванным образованием меньшего числа водородных связей из-за уменьшения числа молекул воды в **9b** при сохранении природы всех участвующих в формировании кристалла частиц. Это, однако, не приводит к уменьшению вклада анионанионных взаимодействий (например, водородных связей N–H…O (N…O 2.9360(5) – 3.0741(4) Å)), чего можно было бы ожидать в предположении их исключительно дестабилизирующего характера. Напротив, в **9b** их становится заметно больше, в первую очередь за счет взаимодействий между нитрогруппами (O…O от 2.7778(4) и 2.9854(3) Å), которые связывают с анизотропией чувствительности к удару [312; 313] данного класса высокоэнергетических соединений [314] (к которому также относится описанный выше тринитропиразол **2**). Стоит также отметить, что сольватная молекула воды в гидрате **9a** образует

водородные связи с четырьмя анионами (N...O 2.7807(4) – 2.9510(4) Å, O...O 3.0741(4) - 3.0895(4) Å) и одним катионом аммония (N...O 2.7821(5) Å), тогда как в полугидрате **9b** вместо катиона вторым донором протона служит аминогруппа аниона и соответствующие водородные связи в целом слабее (O...O 2.9976(6) – 3.2069(6) Å, N...O 3.1009(6) – 3.1281(6) Å).

Для количественной оценки вкладов разных типов взаимодействий (катионанион, катион-вода, анион-вода И анион-анион), реализующихся В сольватоморфах 9a И **9b**, нами проведен топологический анализ [5] экспериментального распределения ЭП в них. Он, однако, оказался осложнен разупорядочением атома кислорода молекулы воды в полугидрате 9b (с заселенностями двух позиций 90% и 10% и расстоянием между ними 0.6 Å), которое можно было обнаружить только при наличии рентгенодифракционных данных высокого разрешения (20 < 120°, при этом максимум остаточной ЭП составлял 2.5 е против 0.9 е при $2\theta < 60^{\circ}$) и которое носит статический характер. Наиболее межмолекулярное расстояние 0...0 короткое для минорной компоненты молекулы воды в 9b превышало 3.6 Å, что указывает на слабость соответствующих взаимодействий с ее участием. Для решения этой проблемы, не позволяющей корректно описать ЭП атома кислорода разупорядоченной молекулы воды в 9b, заселенности соответствующих мультипольных параметров брались идентичными мультипольным параметрам, полученным при уточнении прецизионных рентгенодифракционных данных для гидрата 9а, в котором аналогичной разупорядоченности не наблюдалось. Это позволило получить «приближенное» распределение ЭП для разупорядоченной молекулы воды в кристалле полугидрата 9b, которое воспроизводило все его ожидаемые особенности (Рис. 41).



Рис. 41. Трехмерное распределение деформационной ЭП в области сольватной молекулы воды и образуемых ею водородных связей в кристалле полугидрата **9b**. Синим и красным цветами показаны поверхности со значением ДЭП –0.3 и 0.3 еÅ⁻³ соответственно [311].

У атома кислорода O(1W) в **9b** четко видны два максимума ЭП, соответствующие двум его НЭП, и ни один из них не совпадает с положением атома кислорода в минорной компоненте разупорядоченной молекулы воды. Они оба направлены в сторону разрежения ЭП у атомов водорода аниона и катиона, с которыми молекула воды образует водородные связи. Наличие KT(3,-1) для этих взаимодействий, в которых вовлечен формально разупорядоченный атом кислорода в **9b**, и количественные характеристики в них также не опровергают предположение о надежности полученного таким образом распределения ЭП для молекулы воды в полугидрате **9b**.

Кроме того, энергии образуемых ей водородных связей (1 – 2 ккал/моль; **Таблица 14**) совпадали с рассчитанными теоретически. С другой стороны, ее заряд [5] имеет неожиданно высокое значение по сравнению с молекулой воды в

125

гидрате 9а (+0.18 против +0.08 е), которая образует заметно более прочные водородные связи (например, с катионом, энергия которых достигает 10 ккал/моль). Хотя сольватная молекула воды в кристаллах солей выступает в качестве канала переноса заряда от аниона к катиону и сохраняет свою электронейтральность, что нами также показано на примере дигидрата йодида натрия {P 1, R1 = 0.0166, Z' = 1} [315], в случае соли динитроаминопиразола только в гидрате 9а она связана с ионами обоих типов, тогда как в полугидрате 9b - с двумя симметрически-независимыми анионами (Рис. 40). При этом заряд одного из них заметно отличается (-0.89 е) от зарядов второго аниона в 9b или аниона в гидрате 9а (-0.62 и -0.67 е), которые согласуются с общей энергией водородных связей образуемых ими с катионами и молекулами воды (29 и 31 ккал/моль; Таблица 14 и Таблица 15), но не с соответствующим значением для первого независимого аниона в полугидрате 9b (31 ккал/моль; Таблица 15). Помимо приближенного описания ЭП для молекулы воды в полугидрате 9b, заряд которой равен нулю по данным квантовохимического PBE0/6-311+G* расчета соответствующего фрагмента кристаллической упаковки 9b (Рис. 41), это может быть связано с влиянием анион-анионных взаимодействий в перераспределении заряда [237] в кристаллах 9а и 9b (катион-катионные взаимодействия в обоих сольватоморфах 9а и 9b отсутствуют). Однако стоит отметить, что оцененная на основе такого распределения ЭП энергия всех независимых взаимодействий с участием аниона в гидрате 9а (53 ккал/моль) и двух симметрически-независимых анионов в полугидрате 9b (52 и 52 ккал/моль) принимает близкое значение, отражая тот факт, что обе формы получаются в одинаковых условиях 'one-pot'. Оценка энергии взаимодействий как $0.429 \times g(\mathbf{r})$ [213] хотя и приводит к заметному возрастанию этой величины, однако воспроизводит их близость в двух сольватоморфах 9а и 9b (62 ккал/моль против 64 и 64 ккал/моль соответственно). При этом сохраняются и тенденции, наблюдаемые во вкладах разных типов взаимодействий (см. ниже).

| Взаимодействие | $\rho(\mathbf{r}), e^{A^{-3}}$ | $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e \text{Å}^{-5}$ | -v(r), a.e. | $h_e(\mathbf{r})$, a.e. | Е _{int} , ккал/моль |
|----------------|--------------------------------|--|----------------------|--------------------------|------------------------------|
| | | катион-а | нион | | |
| N(1)H(6NC) | 0.18 | 3.61 | 0.0266 | 0.0054 | 8 |
| O(5)H(6NA) | 0.10 | 2.33 | 0.0129 | 0.0056 | 4 |
| O(2)H(6NB) | 0.07 | 2.40 | 0.0112 | 0.0069 | 4 |
| O(1)H(6NB) | 0.05 | 0.87 | 0.0047 | 0.0021 | 2 |
| O(6)H(6NC) | 0.05 | 0.77 | 0.0041 | 0.0019 | 1 |
| O(6)H(6NA) | 0.04 | 0.68 | 0.0037 | 0.0017 | 1 |
| O(2)H(6ND) | 0.03 | 0.42 | 0.0020 | 0.0012 | 1 |
| | | катион-і | вода | | |
| O(1W)H(6ND) | 0.21 | 4.09 | 0.0312 | 0.0056 | 10 |
| | | анион-в | ода | | |
| N(2)H(1WB) | 0.17 | 4.34 | 0.0269 | 0.0091 | 8 |
| O(1W)H(4NB) | 0.10 | 2.23 | 0.0131 | 0.0050 | 4 |
| O(1)H(1WA) | 0.04 | 0.81 | 0.0040 | 0.0022 | 1 |
| O(6)H(1WA) | 0.04 | 0.80 | 0.0040 | 0.0022 | 1 |
| O(5)H(1WA) | 0.02 | 0.45 | 0.0020 | 0.0013 | 1 |
| | | анион-ан | нон | | |
| O(1)H(4NA) | 0.05 | 1.48 | 0.0066 | 0.0044 | 2 |
| C(1)C(2) | 0.06 | 0.64 | 0.0043 | 0.0012 | 1 |
| N(1)C(3) | 0.05 | 0.65 | 0.0040 | 0.0014 | 1 |
| N(3)O(2) | 0.03 | 0.46 | 0.0022 | 0.0013 | 1 |
| O(1)O(5) | 0.03 | 0.64 | 0.0030 | 0.0018 | 1 |
| O(2)O(6) | 0.01 | 0.24 | 0.0010 | 0.0007 | < 1 |
| O(2)O(6) | 0.01 | 0.19 | 0.0008 | 0.0006 | < 1 |

Таблица 14. Топологические параметры межмолекулярных взаимодействий в КТ(3,-1) в экспериментальном распределении ЭП в кристалле гидрата **9a**.

| Взаимодействие | $\rho(\mathbf{r}), e^{A^{-3}}$ | $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e \text{Å}^{-5}$ | -v(r), a.e. | $h_e(\mathbf{r})$, a.e. | Е _{int} , ккал/моль |
|----------------|--------------------------------|--|----------------------|--------------------------|------------------------------|
| | | катион-а | нион | | |
| N(2A)H(6NH) | 0.17 | 3.51 | 0.0246 | 0.0059 | 8 |
| N(2)H(6NA) | 0.15 | 3.33 | 0.0216 | 0.0065 | 7 |
| N(1A)H(6NC) | 0.14 | 3.64 | 0.0215 | 0.0081 | 7 |
| N(1)H(6NE) | 0.15 | 3.07 | 0.0205 | 0.0057 | 6 |
| O(1)H(6NF) | 0.09 | 2.29 | 0.0119 | 0.0060 | 4 |
| O(1A)H(6NB) | 0.08 | 2.01 | 0.0105 | 0.0052 | 3 |
| O(2)H(6ND) | 0.08 | 1.54 | 0.0087 | 0.0037 | 3 |
| O(6)H(6NG) | 0.07 | 1.52 | 0.0081 | 0.0038 | 3 |
| O(2)H(6NG) | 0.07 | 1.21 | 0.0067 | 0.0029 | 2 |
| O(6)H(6ND) | 0.06 | 1.03 | 0.0058 | 0.0025 | 2 |
| O(1A)H(6NH) | 0.05 | 0.87 | 0.0048 | 0.0021 | 1 |
| O(6)H(6NE) | 0.04 | 0.70 | 0.0036 | 0.0019 | 1 |
| O(1)H(6NA) | 0.04 | 0.64 | 0.0033 | 0.0017 | 1 |
| O(6A)H(6NC) | 0.03 | 0.52 | 0.0025 | 0.0014 | 1 |
| O(5A)H(6NB) | 0.03 | 0.43 | 0.0020 | 0.0012 | < 1 |
| N(4)H(6NA) | 0.02 | 0.30 | 0.0014 | 0.0009 | < 1 |
| | | анион-в | ода | | |
| O(2A)H(1WA) | 0.06 | 1.42 | 0.0071 | 0.0038 | 2 |
| O(1W)H(4NB) | 0.06 | 1.18 | 0.0064 | 0.0029 | 2 |
| O(1W)H(4ND) | 0.05 | 1.24 | 0.0057 | 0.0036 | 2 |
| O(6A)H(1WA) | 0.03 | 0.71 | 0.0033 | 0.0020 | 1 |
| O(6A)H(1WB) | 0.02 | 0.75 | 0.0031 | 0.0024 | 1 |
| N(2A)H(1WB) | 0.04 | 0.53 | 0.0027 | 0.0014 | 1 |
| O(2A)H(1WB) | 0.02 | 0.40 | 0.0018 | 0.0012 | < 1 |

Таблица 15. Топологические параметры межмолекулярных взаимодействий в КТ(3,-1) в экспериментальном распределении ЭП в кристалле полугидрата **9b**.

| | | анион-аг | нион | | |
|-------------|------|----------|--------|--------|-----|
| O(5A)H(4NA) | 0.09 | 2.46 | 0.0130 | 0.0063 | 4 |
| O(5)H(4NC) | 0.06 | 1.96 | 0.0092 | 0.0056 | 3 |
| O(1)N(5) | 0.05 | 0.68 | 0.0037 | 0.0017 | 1 |
| N(3)C(3) | 0.05 | 0.60 | 0.0035 | 0.0013 | 1 |
| C(1)C(1) | 0.05 | 0.57 | 0.0034 | 0.0012 | 1 |
| N(3A)N(4) | 0.05 | 0.73 | 0.0042 | 0.0017 | 1 |
| N(3A)N(4A) | 0.05 | 0.73 | 0.0041 | 0.0017 | 1 |
| N(4A)N(5A) | 0.04 | 0.59 | 0.0032 | 0.0015 | 1 |
| N(2A)N(5) | 0.04 | 0.57 | 0.0031 | 0.0014 | 1 |
| N(1)N(1) | 0.02 | 0.27 | 0.0012 | 0.0008 | < 1 |
| O(1)O(1) | 0.06 | 0.96 | 0.0053 | 0.0023 | 2 |
| O(5A)O(5) | 0.05 | 1.03 | 0.0054 | 0.0027 | 2 |
| O(6A)O(6A) | 0.06 | 0.92 | 0.0051 | 0.0023 | 2 |
| O(2)O(6) | 0.05 | 0.85 | 0.0043 | 0.0023 | 1 |
| O(1A)O(1) | 0.04 | 0.66 | 0.0033 | 0.0018 | 1 |
| O(2A)O(6A) | 0.04 | 0.63 | 0.0031 | 0.0018 | 1 |
| O(1A)O(5) | 0.02 | 0.33 | 0.0015 | 0.0010 | < 1 |

Таблица 15. Продолжение.

Разделение вкладов всех четырех типов взаимодействий в **9a** и **9b** (Таблица **16**) показало, что в обоих случаях максимальный вклад вносит связывание между противоионами, а его различие для двух сольватоморфов (~20%), по-видимому, обусловлено взаимодействиями анион-вода, вклад которых заметно выше в кристалле гидрата **9a**. Наблюдаемое при переходе от гидрата **9a** к полугидрату **9b** уменьшение числа сольватных молекул воды приводит к увеличению вклада анион-анионных взаимодействий, главным образом, за счет взаимодействий между π -системами анионов и между нитрогруппами (с энергией до 2 ккал/моль), что дополнительно подтверждает их связывающую природу. Это не только не противоречит более высокой плотности полугидрата **9b**, но и, по-видимому,

является ее причиной. В рамках классических электростатических представлений преобладание анион-анионной ассоциации при «уплотнении» кристаллической структуры объяснить нельзя.

Таблица 16. Энергия (ккал/моль) симметрически-независимых межмолекулярных взаимодействий в гидрате **9a** и в полугидрате **9b** соли динитроаминопиразола.

| Взаимодействие | | 9a | | 9b | | |
|--------------------------|------|------------------------------|---------|---------------------------|--|-------------------|
| Катион-анион | | 21 (40%)* | | 50 (59%)* | | |
| Катион-вода / Анион-вода | | 10 (19%) / 15 (28%) | | 10 (19%) / 15 (| | 0 (0%) / 10 (12%) |
| Анион-анион | | 7 (13%) | | 7 (13%) | | 24 (29%) |
| $\sum E_{int}$ | | 53 | | 84 | | |
| *) процентный вклад | В | энергию всех с | | симметрически-независимых | | |
| межмолекулярных взаимоде | ейст | вий (∑E _{int}) в : | кристал | пле. | | |

Однако обнаруженная в 9а и 9b тенденция полностью аналогична ситуации в истинных молекулярных кристаллах [316] (например, в полиморфах парацетамола 7а и 7b), для которых уменьшение вклада водородных связей сопровождается ростом ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Это вклада свидетельствует об общем характере тенденций, наблюдаемых для водородных связей (или других типов прочных взаимодействий, таких как связи Са-О в описанных выше модификациях карбоната кальция 8а и 8b) и слабых взаимодействий, межмолекулярных при формировании кристаллических материалов из нейтральных молекул и солей, а также соединений органической и неорганической природы.

Глава 4. Оптические свойства

Нестандартное проявление межмолекулярных взаимодействий в оптических свойствах кристаллических материалов нами обнаружено [317] на примере ряда изоструктурных комплексов – нонагидратов трифлатов европия, тербия и неодима [318; 319] $Ln(H_2O)_9OTf_3$ **10** {P6₃/m, R1 = 0.0117 - 0.0212, Z' = 1/6} – при помощи детального анализа распределения ЭП, полученного из прецизионных рентгенодифракционных данных. В общем случае интерес к комплексам лантаноидов (Ln) вызван их использованием в качестве эмиссионных компонент оптических материалов [320; 321]. В случае ионов Eu³⁺ и Tb³⁺ наличие молекул воды в их первой координационной сфере, которого не всегда удается избежать, приводит к тушению люминесценции из-за многофононной нерадиационной релаксации ОН-осцилляторами [322; 323]. Этот эффект тем выраженнее, чем ближе молекулы воды находятся к иону лантаноида. Однако недавно было показано, что их участие в водородном связывании с внешнесферными частицами может служить дополнительным фактором для уменьшения эффекта тушения [324; 325]. В то же время в некоторых системах [26; 318; 326; 327; 328] более прочные водородные связи образовывала та молекула воды, для которой наблюдалось более короткое расстояние Ln-OH₂.

Одним из таких примеров, в которых формально может ожидаться увеличение тушения люминесценции, являются выбранные комплексы **10** [318; 319]. В них ион лантаноида Ln(III) окружен девятью молекулами воды (Рис. 42), три из которых находятся в экваториальной плоскости (Ln–O 2.5163(5) – 2.5581(7) Å) и шесть – в аксиальной (Ln–O 2.3922(3) – 2.4643(5) Å), а трифлат-анионы расположены во внешней сфере и связаны с катионом за счет водородных связей с координированными молекулами воды (О...O 2.9018(8) – 2.9127(5) и 2.7506(9) – 2.8190(9) Å для экваториальной и аксиальной молекул соответственно). Поскольку в кристаллах этих комплексов катион Ln(H₂O)₉³⁺ имеет симметрию $\overline{6}$, только две молекулы воды являются симметрически-независимыми – H₂O(1W) и H₂O(2W), занимающие аксиальную и экваториальную позиции соответственно.

Таким образом, две симметрически-независимые молекулы воды в кристаллах комплексов **10** заметно различаются по геометрическим параметрам координационных и водородных связей с их участием, при этом расстояние от металла до экваториальной молекулы воды $H_2O(2W)$ заметно выше такового в случае аксиальной $H_2O(1W)$.



Рис. 42. Общий вид комплексов **10** (Ln = Nd, Eu, Tb) с аксиальными $H_2O(1W)$ и экваториальными $H_2O(2W)$ молекулами воды [317].

Подобное распределение длин связей в первой координационной сфере иона Ln(III) в комплексах **10** согласуется с их топологическими параметрами [5] – значениями ЭП и ее Лапласиана, которые составляют 0.24 - 0.27 еÅ⁻³ и 3.9 - 4.0 еÅ⁻⁵ для экваториальной и 0.31 - 0.33 еÅ⁻³ и 4.7 - 5.6 еÅ⁻⁵ для аксиальной молекулы воды соответственно (**Таблица 17**). Стоит отметить, что только в последнем случае плотность электронной энергии h_e(**r**) в KT(3,-1) принимает отрицательное значение (от -0.0009 до -0.0002 а.е. против 0.0006 - 0.0023 а.е.).

Взаимодействие $\rho(\mathbf{r})$, eÅ⁻³ $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$, eÅ⁻⁵ -v(\mathbf{r}), a.e. $h_e(\mathbf{r})$, a.e. E_{int} , ккал/моль Ln = NdNd(1)–O(1W) [6]* 0.31 4.69 0.0493 -0.000315 0.0357 Nd(1)-O(2W)[3]0.24 3.86 0.0022 11 0.0026 7 O(1)...H(1WC) [6] 2.02 0.0227 0.18 0.15 2.97 0.0199 0.0042 O(2)...H(1WB) [6] 6 O(2)...H(2WA) [6] 0.10 2.45 0.0124 0.0042 4 Ln = Eu5.09 -0.0009Eu(1)-O(1W) [6] 0.33 0.0546 17 Eu(1)-O(2W) [3] 0.27 3.95 0.0400 0.0006 12 0.18 0.0199 0.0027 O(1)...H(1WC) [6] 1.97 6 O(2)...H(1WB) [6] 0.15 2.82 0.0195 0.0049 6 O(2)...H(2WA) [6] 0.09 2.21 0.0122 0.0053 4 Ln = TbTb(1)-O(1W) [6] 0.34 5.53 0.0579 -0.000218 12 Tb(1)-O(2W)[3]0.25 3.99 0.0368 0.0023 O(1)...H(1WC) [6] 0.22 1.60 0.0237 0.0036 7 O(2)...H(1WB) [6] 0.14 2.71 0.0180 0.0051 6 O(2)...H(2WA) [6] 0.10 2.03 0.0122 0.0045 4

Таблица 17. Топологические параметры координационных и водородных связей в KT(3,-1) в экспериментальном распределении ЭП в кристаллах комплексов $Ln(H_2O)_9OTf_3$ **10**.

*) в квадратных скобках указано число взаимодействий данного типа, приходящееся на формульную единицу Ln(H₂O)₉OTf₃.

Хотя взаимодействия с участием ионов лантаноидов обычно считаются полностью ионными [329; 330], это указывает на существенный вклад ковалентной составляющей [26]. Кроме того, только более короткие связи с

аксиальными молекулами воды образованы по типу «нуклеофил-электрофил» (Рис. 43).



Рис. 43. Распределение деформационной ЭП в области координационных связей европия с аксиальной $H_2O(1W)$ и экваториальной $H_2O(2W)$ молекулами воды в комплексе **10Eu**. Контуры построены с шагом 0.1 еÅ⁻³, отрицательные значения показаны пунктирными линиями [317].

Несмотря на это, наблюдаемое различие в связях Ln–O обусловлено не особенностями распределения ЭП вокруг атома лантаноида (Рис. 43), а взаимодействиями с внешнесферными анионами [331; 332; 333]. Последнее следует из эквивалентности связей Ln–O в изолированных катионах Ln(H₂O) $_{9}^{3+}$ [334], которая указывает на некорректность предложенного ранее объяснения для удлинения связи Ln–O с экваториальной молекулой воды тем, что доступ к соответствующей позиции в координационной сфере иона лантаноида стерически затруднен [332]. Так, оцененные из рентгенодифракционных данных энергии Ln–O и водородных связей в трех кристаллах **10** свидетельствуют о том, что аксиальная молекула воды, вовлеченная в более прочные водородные связи с трифлат-анионами, образует более прочную связь Ln–O (**Таблица 18**). Стоит

отметить, что использование корреляции на основе величины $g(\mathbf{r})$ в KT(3, -1)[213] приводило к отличным значениям энергии Ln–O, однако воспроизводило тенденцию, наблюдаемую для аксиальной (13 – 15 ккал/моль) и экваториальной (10 – 12 ккал/моль) молекул воды; суммарные энергии образуемых ими водородных связей в этом случае составляли 13 – 16 и 9 – 10 ккал/моль. С другой стороны, оцененные как -0.5×v(r) [93] энергии связей Ln-O с аксиальной молекулой воды (Ln–O 2.3922(3) – 2.4643(5) Å, 15 – 18 ккал/моль) хорошо согласуются с полученными таким же образом для связей Eu–OH₂ (Eu–O 2.374 – 2.426 Å, 16 – 19 ккал/моль) в изученных нами гидратах нитрата и хлорида европия [335] или для связей Gd-OH₂ (Gd-O 2.380 - 2.414 Å, 17 - 19 ккал/моль) в комплексах гадолиния с фенантролином [26; 27]. Кроме того, к близким значениям (17.4)И 18.1 ккал/моль) приводили проведенные ранее квантовохимические расчеты $HF/6-31G^*$ двух изомеров $[Gd(DOTA)(H_2O)]^-$ [336].

Таблица 18. Общая энергия координационных Ln–O и водородных связей, образованных аксиальной и экваториальной молекулами воды, а также их заряд в кристаллах комплексов **10**.

| | Ln–O, Å | Е _{Ln-O} , ккал/моль | ∑E _{H-bond} , ккал/моль | Заряд H ₂ O, e* |
|------------------|-----------|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| Nd -O(1W) | 2.4643(5) | 15 | 13 | -0.14 |
| Nd–O(2W) | 2.5581(7) | 11 | 8 | -0.06 |
| Eu–O(1W) | 2.4210(4) | 17 | 12 | -0.17 |
| Eu–O(2W) | 2.5274(6) | 12 | 8 | -0.11 |
| Tb -O(1W) | 2.3922(3) | 18 | 13 | -0.19 |
| Tb–O(2W) | 2.5163(5) | 12 | 8 | -0.10 |

*) «ошибка» в определении заряда в результате численного интегрирования по атомному бассейну [5] меньше 0.01 е.

Как правило, участие молекул воды, координированных к иону металла, в межмолекулярных водородных связях приводит к ослаблению образуемых ими координационных связей (что, в частности, используется для уменьшения тушения люминесценции комплексов лантаноидов, вызванного наличием молекул воды в первой координационной сфере иона металла [324; 325]). Однако в данном случае наблюдается обратная ситуация. Более прочные водородные связи с внешнесферными анионами приводят к упрочнению связи Ln–O, что представляет собой пример хорошо известной [337; 338; 339] для водородных кооперативности связей [340], которую ΜЫ впервые подтвердили экспериментально при изучении тетрагидрата пиперидин-2-карбоновой кислоты 11 { $P2_1/n$, R1 = 0.0483, Z' = 1} [341]. Четыре симметрически-независимые молекулы воды в ее кристалле образовывали водородно-связанные циклы разного размера, состоящие из четырех, пяти и шести молекул воды (с расстояниями О...О в диапазоне 2.676(1) - 2.800(1) Å). Энергия стабилизации этих циклов (т.е. энергия всех водородных связей в цикле, приходящиеся на одну молекулу воды), оцененная на основе экспериментального распределения ЭП по данным прецизионного рентгенодифракционного исследования, линейно возрастала с числом молекул воды в них (5, 6 и 7 ккал/моль в случае циклов (H₂O)₄, (H₂O)₅ и $(H_2O)_6$ соответственно), как предсказывали квантовохимические расчеты кластеров воды различного размера [337; 338; 339].

В комплексах **10** наблюдается аналогичное упрочнение связей Ln–O за счет образования координированными молекулами воды водородных связей с противоионами. Хотя энергия этих водородных связей (4 – 7 ккал/моль) заметно ниже таковой для координационных, вместе их, по-видимому, оказывается достаточно (**Таблица 19**), чтобы соответствующим образом исказить координационную сферу иона лантаноида.

| | $\sum E_{Ln-O}$, ккал/моль | ∑E _{H-bond} , ккал/моль |
|---------|-----------------------------|----------------------------------|
| Ln = Nd | 123 | 102 |
| Ln = Eu | 138 | 96 |
| Ln = Tb | 144 | 102 |

Таблица 19. Общая энергия координационных Ln–O и водородных связей в кристаллах комплексов 10.

Интересно, что вариация прочности водородных связей проявляется не только в энергии взаимодействий Ln–O, но и в величинах лантаноидного сжатия [342] (**Таблица 20**). Так, сокращение расстояния Ln–O для экваториальной молекулы воды при замене иона лантаноида (с Nd на Eu и потом на Tb) составляет 0.04 Å, тогда как связь с аксиальной молекулой воды изменяется существенно сильнее (на 0.07 Å). Энергии связей Ln–O при этом возрастают на 3 и 1 ккал/моль соответственно.

Таблица 20. Изменение длины связи Ln–O Δ (Å) и ее энергии dE (ккал/моль) в ряду комплексов **10** (в качестве «точки отсчета» выбран комплекс тербия) и соответствующие значения для водородных связей.

| | Ln = Nd | Ln = Eu | | Ln = Nd | Ln = Eu |
|---------------------|---------|---------|---------------|---------|---------|
| Δ [Ln–O(1W)] | 0.073 | 0.029 | dE[Ln–O(1W)] | -3 | -1 |
| Δ [Ln–O(2W)] | 0.042 | 0.010 | dE[Ln–O(2W)] | -1 | 0 |
| Δ[O(1W)O(1)] | 0.000 | 0.000 | dE[O(1W)O(1)] | 0 | -1 |
| Δ[O(1W)O(2)] | 0.005 | 0.003 | dE[O(1W)O(2)] | 1 | 1 |
| Δ[O(2W)O(2)] | -0.010 | -0.005 | dE[O(2W)O(2)] | 0 | 0 |

Кроме того, изменение энергии индивидуальных водородных связей также зависит от того, какая из молекул воды принимает участие в их образовании. В случае аксиальной молекулы воды их энергия уменьшается на 1 ккал/моль и не меняется в случае экваториальной. Другими словами, вариация прочности водородных связей с внешнесферными анионами сопровождается изменением соответствующей длины связи Ln–O, которое тем больше, чем сильнее меняется энергия водородных связей. Таким образом, величина лантаноидного сжатия определяется степенью «жесткости» водородно-связанного каркаса [26].

Анализ атомных зарядов [5], полученных ИЗ экспериментального распределения ЭП в кристаллах комплексов 10, показал, что наблюдаемое упрочнение координационных связей Ln–O под влиянием водородных связей, повидимому, обусловлено переносом заряда с внешнесферного аниона при их образовании (Таблица 19). Так, трифлат-анион в трех комплексах оказывается практически нейтральным, что согласуется с существенным понижением заряда иона лантаноида (до +1.49, +1.45 и +1.41 е для Nd, Eu и Tb) от формального значения +3. Величина переноса заряда, приходящаяся на один катион $Ln(H_2O)_{9^{3+}}$, таким образом составляет от 2.52 до 3.00 е. Стоит отметить, что анализ экспериментального распределения ЭП лучше подходит для оценки атомных зарядов [5] в таких соединениях, чем теоретические подходы, т.к. заряд иона лантаноида И геометрия соответствующих аквакомплексов чрезвычайно чувствительны к комбинации метода / базиса расчета, а также к способу учета релятивистских эффектов [334]. В зависимости от выбора последнего заряд лантаноида может варьироваться в очень широком диапазоне; в некоторых случаях его абсолютная величина даже превышала номинальный заряд +3 [334].

В кристаллах комплексов **10** такое большое различие между оцененными зарядами ионов и их формальными значениями обусловлено тем, что координированные молекулы воды эффективно «откачивают» заряд с трифлатанионов посредством водородных связей [343]. При этом более прочная водородная связь с аксиальной молекулой воды приводит к большему накоплению на ней отрицательного заряда и, как результат, к повышению энергии соответствующей связи металл-вода (**Таблица 18**). Накопление заряда на молекулах воды подтверждает также анализ спектров люминесценции для комплекса европия **10**, а именно экспериментальное значение энергии уровня ⁵D₀

иона Eu³⁺ (т.н. нефелоксетический эффект, $E_{exp} = 17100 \text{ cm}^{-1}$), которое зависит от заряда атомов в лиганде [344]. Например, соответствующее значение в аквакомплексе [Eu(H₂O)₉]³⁺ с нейтральными молекулами воды составляет 17276 – 17280 см⁻¹ [344], а для комплекса Eu(дипиколинат)₃³⁻ с карбоксильными группами, координированными к иону лантаноида, 17232 см⁻¹.

Сопоставление результатов анализа экспериментального распределения ЭП с данными оптической спектроскопии и квантовохимических расчетов показало, что наблюдаемый перенос заряда с аниона на молекулу воды приводит к появлению нового возбужденного состояния переноса заряда. В частности, оно наблюдается в спектрах возбуждения и поглощения кристаллов **10** в области 310 – 330 нм (Рис. 44). Из-за близких энергий указанного возбужденного состояния в комплексах с различными лантаноидами его можно отнести к переносу заряда с внешнесферного аниона на координированные молекулы воды, вызванному водородными связями (названному нами '*H-bond induced charge transfer*'; HbICT) и ответственному за тушение люминесценции в подобных комплексах.

Кроме того, к аналогичному выводу приводят и результаты расчета в рамках времязависимой теории функционала плотности (TD-DFT) для кластера, в котором катион Eu(H₂O)₉³⁺ окружен тремя трифлат-анионами (Рис. 45). Они существование возбужденного (318)подтвердили состояния нм), соответствующего переходу с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), центрированной на НЭП атомов кислорода трифлат-анионов, на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО), центрированную на молекулах воды, связанных с соответствующими трифлат-анионами водородными связями, аналогично тем, которые были обнаружены методами квантовой химии для ряда трифлатов аквакомплексов палладия [345]. Однако в данном случае возбужденное состояние переноса заряда, вызванное водородными связями (HbICT), впервые наблюдалось экспериментально.



Рис. 44. Спектры поглощения для комплексов **10** с неодимом, европием и тербием (сверху вниз соответственно) [317].



Рис. 45. Схематическое изображение ВЗМО (слева) и НСМО (справа), участвующих в переносе заряда в комплексе европия **10Eu** [317].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что, хотя на настоящий момент участие координированных молекул воды в водородном связывании со второй координационной сферой иона лантаноида рассматривается в качестве одного из путей уменьшения тушения люминесценции, прочные водородные связи с анионами могут приводить к противоположному эффекту, что необходимо учитывать при конструировании эффективных оптических материалов на основе комплексов лантаноидов [320; 321].

Глава 5. Магнитные свойства

На примере смешанного карбоната меди и натрия $Na_2Cu(CO_3)_2$ 12 { $P2_1/c$, R1 =0.0305, Z' = 1/2}, природного минерала *хуангодоита* [346], нами обнаружена [347] возможность использования топологического анализа [5] распределения ЭП, полученного из прецизионных рентгенодифракционных данных, для выявления слабых магнитных взаимодействий в кристаллических материалах [348; 349]. Ранее его применение для этой цели ограничивалось оценкой заселенностей 3dорбиталей и поиском КТ(3,-1) связи между ионами металлов [349; 350; 351; 352], отсутствие (а иногда и присутствие [353]) которой интерпретировали как реализацию магнитного взаимодействия через сверхобмен с участием мостиковых распределения экспериментального ЭП лигандов. Анализ В кристалле смешанного карбоната 12 [354] также позволил нам продемонстрировать [347], что слабые межмолекулярные взаимодействия, наличие которых в кристалле нельзя предсказать или установить при помощи стандартных методов рентгеноструктурного анализа, могут вносить определяющий вклад в магнитные свойства кристаллического материала.

Так, кристаллическая структура смешанного карбоната **12** образована чередующимися слоями [Cu(CO₃)₂²⁻], соединенными между собой посредством Na–O связей через катионы натрия, расположенные в межслоевом пространстве (Puc. 46). Ранее было экспериментально установлено, что данное соединение является 3D антиферромагнетиком [355], в котором ионы меди(II) в слое связаны ферромагнитно, а между слоями наблюдается их слабое антиферромагнитное взаимодействие. Последнее объясняли наличием прямого обмена между ионами меди, которые в кристалле находятся достаточно далеко друг от друга (на расстоянии 5.6 Å), или сверхобмена через катионы натрия. Стоит отметить, что в литературе описан единственный пример (NaNiO₂ [356]), в котором сверхобмен между ионами переходного металла наблюдался вдоль пути M–O–Na–O–M.



Рис. 46. Общий вид смешанного карбоната **12** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний (слева; p = 80%) и фрагмент кристаллической упаковки (справа), иллюстрирующий его слоистую структуру и координационное окружение иона меди (голубые полиэдры). Зелеными штриховыми линиями показаны дополнительные контакты Си...О, наличие которых можно было ожидать на основании их межатомного расстояния (Cu(1)...O(1) 2.7591(8) Å, Cu(1)...O(1D) 3.5808(8) Å, Cu...O(2A) 3.2871(8) Å) [347].

Проведенное нами исследование экспериментального распределения ЭП в кристалле смешанного карбоната **12** позволило предложить более вероятный вариант реализации антиферромагнитного взаимодействия между слоями – через слабый Си...О контакт с участием атома кислорода из соседнего слоя (Рис. 46). Действительно, помимо связей Си–О с четырьмя атомами кислорода в слое, образующими практически идеальное плоско-квадратное окружение иона меди (Cu...O(2) 1.9313(7) Å и Cu...O(3A) 1.9446(7) Å), в кристалле можно было ожидать наличия дополнительных контактов Cu...O с карбонат-анионами (Cu...O 2.7591(8) – 3.5808(8) Å), которые могут участвовать как в ферромагнитном, так и антиферромагнитном сверхобмене [355; 357; 358].

Топологический [5] ЭП. анализ распределения полученного ИЗ прецизионных рентгенодифракционных данных и структурных факторов (см. Раздел 1.4), рассчитанных для кристалла смешанного карбоната 12 (Таблица 21), позволил однозначно продемонстрировать, что из трех возможных Си...О контактов только самый длинный – Cu...O(1E) и эквивалентный ему Cu...O(1D) ввиду того, что ион меди занимает частное положение (центр инверсии) является связывающим. Именно он связывает медно-карбонатные слои между собой (Рис. 46), тогда как два других, для которых КТ(3,-1) отсутствовали [5], наблюдаются внутри слоя. Образуемый при этом тип связывания карбонатанионов с ионами меди(II) в слоях согласуется с экспериментальными данными о ферромагнитном обмене. Например, связывающее взаимодействие Cu(1)...O(1 или 1C) с межатомным расстоянием 2.7591(8) Å приводило бы к реализации в слое антиферромагнитного взаимодействия [357; 359].

Таблица 21. Топологические параметры для связей Си–О в соответствующих КТ(3,–1) распределения ЭП, полученного при уточнении прецизионных рентгенодифракционных данных (первая строка) и теоретических структурных факторов (вторая строка), и волновой функции (третья строка) непосредственно из квантовохимического расчета кристалла смешанного карбоната **12**.

| | $\rho(\mathbf{r}), e \text{Å}^{-3}$ | $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e \mathrm{\AA}^{-5}$ | $h_e(\mathbf{r})$, a.e. | E _{int} , ккал/мол |
|-------------|-------------------------------------|--|--------------------------|-----------------------------|
| Cu(1)–O(2) | 0.63 | 11.47 | -0.0154 | 47 |
| | 0.59 | 11.22 | -0.0108 | 43 |
| | 0.71 | 10.6 | -0.0279 | 55 |
| Cu(1)–O(3A) | 0.60 | 11.18 | -0.0128 | 44 |
| | 0.57 | 10.52 | -0.0097 | 40 |
| | 0.65 | 10.03 | -0.0207 | 49 |
| Cu(1)O(1D) | 0.03 | 0.22 | 0.0005 | 1 |
| | 0.03 | 0.21 | 0.0004 | 1 |
| | 0.03 | 0.34 | 0.0009 | 1 |
Топологические параметры в КТ(3,-1) связей Cu-O(2) и Cu-O(3A) (Таблица 21), а также заряд иона меди(II) (+0.72 е из рентгенодифракционных данных [5]) в кристалле смешанного карбоната 12, принимают значения, близкие к ранее наблюдавшимся в экспериментальных исследованиях распределения ЭП для соединений меди [360], поэтому нет оснований предполагать, что обнаруженные слабые взаимодействия Си...О являются «артефактом». Напротив, наличие для них КТ(3,-1) и связевого пути [5] (согласно их интерпретации как каналов обмена (*privileged exchange channels* [89])) указывает на то, что через них действительно может осуществляться антиферромагнитное взаимодействие между атомами меди в кристалле смешанного карбоната 12. Стоит отметить, что слабые аксиальные взаимодействия Си...О, которые могут влиять на магнитные свойства, были обнаружены в некоторых аминопропанолатных комплексах меди(II), но были проигнорированы авторами [351] из-за неустойчивости соответствующего молекулярного графа. В нашем случае, однако, он не менялся при использовании различных стратегий уточнения экспериментальных и теоретических структурных факторов и сохранялся при переходе к волновой функции непосредственно ИЗ квантовохимических расчетов кристалла смешанного карбоната 12 в рамках подхода LSDA и DFT + U (см. ниже).

Кроме того, аналогичный вывод можно сделать и из заселенностей 3dорбиталей меди(II), оцененных основе экспериментального иона на распределения ЭП [105]. Согласно полученным значениям (Таблица 22), которые хорошо воспроизводили таковые для комплексов с атомом меди в окружении D_{4h} (см., например, [348; 349; 351; 353]), частично заселенной (т.е. «магнитной») является $d_{x^2-y^2}$, которая и вовлечена в образование слабых орбиталью взаимодействий Cu...O(1E) и Cu...O(1D). Это отчетливо видно в распределении леформационной ЭП вокруг иона меди в виле областей разрежения. направленных в сторону атомов кислорода в плоскости Cu-4O (Рис. 47).

Таблица 22. Заселенности 3d-орбиталей* по данным о распределении ЭП, полученного при уточнении прецизионных рентгенодифракционных данных (первая строка) и теоретических структурных факторов (вторая строка), в кристалле смешанного карбоната **12**.

| $d_{x^2-y^2}$ | d_{z^2} | d_{xz} | d_{yz} | d_{xy} | Суммарно |
|---------------|-----------|----------|----------|----------|----------|
| 1.50 | 2.44 | 1.90 | 2.05 | 1.95 | 9.84 |
| (15.2%) | (24.8%) | (19.4%) | (20.8%) | (19.8%) | |
| 1.61 | 2.08 | 2.12 | 2.13 | 2.17 | 10.10 |
| (15.9%) | (20.6%) | (21.0%) | (21.1%) | (21.4%) | |

*) в качестве осей *х* и *у* выбраны связи Cu–O(2) и Cu–O(3A).



Рис. 47. Распределение деформационной ЭП в области связей Си–О в слое (слева) и слабого взаимодействия Си–О между слоями (справа; зеленым выделена магнитная орбиталь иона меди(II)) в кристалле смешанного карбоната **12**. Контуры построены с шагом 0.1 еÅ⁻³, отрицательные значения показаны пунктирными линиями [347].

Соответствующие связи Cu–O(2) и Cu–O(3A), а также взаимодействия Cu...O(1E) и Cu...O(1D), образованы по типу «нуклеофил-электрофил»,

характерному для координационных соединений [361]. Действительно, только НЭП этих атомов кислорода «смотрят» в сторону вышеупомянутых областей разрежения у иона меди(II), приводя к эффективному перекрыванию с его магнитной орбиталью $d_{x^2-y^2}$.

В двух других возможных Си...О контактах НЭП атомов кислорода были направлены к областям накопления ЭП. В частности, наиболее заселённая орбиталь иона меди d_{z^2} (Рис. 48) наклонена к атомам кислорода O(1) и O(1C) (угол с плоскостью Cu–4O составляет 72°), позволяя атомам O(1D) и O(1E) получить доступ к областям разрежения ЭП, отвечающим орбитали $d_{x^2-y^2}$. Это объясняет, почему в связывающее взаимодействие вовлечены самые удаленные атомы кислорода из трех возможных, как это наблюдалось в топологическом анализе распределения ЭП [12]. Более того, ему соответствует перекрывание с магнитной орбиталью иона меди(II), что подтверждает предположение о его роли в магнитных свойствах смешанного карбоната **12** в качестве канала сверхобмена.



Рис. 48. Трехмерное распределение функции локализации электронов (ELF = 0.6) вокруг иона меди(II) в кристалле смешанного карбоната **12** [347].

Моделирование пути сверхобмена в рамках LSDA and DFT+U расчетов, на которые не влияют экспериментальные погрешности или недостатки мультипольной модели [69; 79; 154], подтвердило наличие в кристалле данного

слабого Си...О взаимодействия (**Таблица 21**). Кроме того, в обоих случаях наблюдалась ненулевая намагниченность соответствующего атома кислорода O(1) (0.007 – 0.011 μ_B против 0.042 – 0.071 μ_B для атомов кислорода, участвующих в образовании прочных связей Сu-O в слое) в отличие от катиона натрия, намагниченность которого равна нулю. Для сравнения, в кристалле NiO, в котором наблюдался прямой обмен между соседними атомами никеля, намагниченность атомов кислорода была нулевой [362]. Несмотря на очень низкую энергию указанного взаимодействия Cu...O в кристалле смешанного карбоната 12 (до 1 ккал/моль), оно, тем не менее, является связывающим [5] и может выступать в качестве наиболее вероятного пути реализации слабого антиферромагнитного сверхобмена между атомами меди из соседних медно-карбонатных слоев.

Полученные данные однозначно указывают на то, что топологический анализ [5] распределения ЭП, получаемого из рентгенодифракционных данных, хоть и не позволяет непосредственно визуализировать магнитные взаимодействия, однако методом обнаружения слабых и необычных является надежным типов межмолекулярных взаимодействий в кристаллах (например, между анионами, как в описанных выше модификациях карбоната кальция). Даже очень слабые из них могут обеспечивать сверхобмен между магнитными центрами и приводить к поведению совершенно иному магнитному конечного кристаллического материала, чем можно было бы ожидать на основе только молекулярной структуры. Это, соответственно, необходимо принимать во внимание при создании новых молекулярных магнитных материалов.

Глава 6. Метод инвариомов

Во всех описанных выше случаях главным требованием для получения экспериментального распределения ЭП, позволяющего детально изучать межмолекулярные взаимодействия в кристаллах и их физикосвязь С химическими свойствами молекулярных материалов, было наличие прецизионных рентгенодифракционных данных, максимально свободных от «ошибок эксперимента» и других связанных с природой образца негативных эффектов (сильного поглощения рентгеновского излучения, экстинкции, разупорядочения и т.д.), что в большинстве случаев недостижимо. Как результат, изучение рядов соединений для выявления общих закономерностей и построения на их основе прогностических моделей по сей день малоосуществимо [32].

В качестве решения этой проблемы мы предложили использовать концепцию «инвариомов» [165], лежащую в основе одноименной базы теоретических мультипольных параметров [188], наиболее удобных для использования в рентгенодифракционных исследованиях, поскольку методология их получения позволяет рассчитать их самостоятельно для атома в любом химическом (см. Раздел 1.5). Стоит окружении за короткое время напомнить, что использование табулированных «инвариомов» при уточнении только позиционных и тепловых параметров атомов существенно ускоряет процедуру получения функции распределения ЭП в кристалле по сравнению со стандартным мультипольным уточнением, в котором заселенности мультиполей являются уточняемыми параметрами. Оно не требует привлечения рентгенодифракционных данных высокого разрешения [178] и подходит для систем, отличающихся большим размером, низкой отражающей способностью [182; 183] или наличием разупорядочения [163]. Несмотря на предоставляемые преимущества для решения различных задач рентгеноструктурного анализа и квантовой химии (уточнение структур малых молекул [178; 192] и макромолекул [163] и изучение их связывания друг с другом [184], определение тепловых параметров атомов водорода [193], оценка дипольных моментов молекул [106], установление

абсолютной конфигурации органических соединений [189], обнаружение разупорядочения [202] и проч.), база данных «инвариомов» ранее использовалась только для описания ковалентных и водородных связей в кристаллах органических соединений с молекулами, лежащими в общем положении (как правило, Z' = 1, хотя есть и несколько исключений [177]).

Мы принципиальным образом расширили область применения указанного подхода, впервые продемонстрировав его широчайшие перспективы для анализа межмолекулярных взаимодействий различной природы (включая описанные выше взаимодействия между анионами и т.п.) и выявления их взаимосвязей с физико-химическими свойствами кристаллов (в том числе с Z' > 1 [363] и Z' < 1 [364; 365; 366], органических [365] и неорганических [366] солей, радикалов [367] и соединений металлов [366]) с целью их дальнейшего использования в дизайне функциональных молекулярных материалов.

В частности, на примере гидрата 1,10-фенантролина **13** [368] (Рис. 49) нами обнаружено [363] еще одно преимущество базы данных «инвариомов» перед исследованиями распределения ЭП из прецизионных рентгенодифракционных данных, представляющее собой возможность более надежного описания водородных связей при наличии двойникования, т.е. существования в кристалле областей, имеющих разную ориентацию.

Соединение **13** {P3₂, R1 = 0.0526 (0.0476 после учета двойникования), Z' = 3 } кристаллизуется с тремя независимыми молекулами воды и фенантролина, попарно связанными N–H...O водородными связями (N...O 2.9171(10) – 2.9660(10) и 3.1669(10) – 3.2124(11) Å, NHO 153.2(14) – 156.5(15) и 128.7(12) – 132.6(13)°), в пространственной группе P3₂, которая за счет мероэдрического двойникования эмулирует группу P3₂12 [368]. Соответствующая ось симметрии 2 проходит через водородную связь между молекулами H₂O(2W) (O...O 2.9649(10) Å, OHO 167.9(19)°) перпендикулярно образуемой ей хиральной водно-фенантролиновой цепи вдоль оси *с* (Рис. 49). Молекулы воды двух оставшихся типов H₂O(1W) и H₂O(3W) также объединяются между собой за счет аналогичных водородных связей (O...O 2.9359(11) и 2.9381(10) Å, OHO 164(3) и 165(2)°). При

этом доля второй компоненты двойника настолько мала (3%), что наличие двойникования нам удалось установить только при анализе рентгенодифракционных данных высокого разрешения.



Рис. 49. Общий вид гидрата фенантролина **13** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний (сверху; р = 50%) и фрагмент его кристаллической упаковки (снизу), иллюстрирующий образование водородносвязанных цепей симметрически-независимыми молекулами воды [363].

С другой стороны, проведенное исследование экспериментального распределения ЭП, полученного без учета этого двойникования, в кристалле гидрата фенантролина 13 обнаруживает «артефакты» (Рис. 50А) именно в случае молекулы воды H₂O(2W). Например, в соответствующем распределении деформационной ЭП нет двух отдельных максимумов, отвечающих НЭП ее атома кислорода, а также области разрежения у атома водорода, которая должна быть направлена в сторону НЭП атомов азота фенантролина, участвующих в образовании О-Н... N водородных связей. Ситуация частично улучшается после введения в массив рентгенодифракционных данных поправки на двойникование (Рис. 50В). Однако все ожидаемые особенности отчетливо наблюдаются только в распределении ЭП после использования «инвариомов» (Рис. 50С), которое практически не зависело от того, учитывалось ли двойникование или нет.

Такой же вывод следует и из топологических параметров в КТ(3,-1) [5] ковалентных связей, которые существенно различаются между независимыми молекулами в случае ЭП, полученной из мультипольного уточнения исходного набора рентгенодифракционных данных. Разница в значениях ЭП и Лапласиана (0.36 еÅ⁻³ и 9.27 еÅ⁻⁵ соответственно) заметно выходит за пределы их стандартных отклонений (0.1 еÅ⁻³ и 3 – 4 еÅ⁻⁵ [211; 212]) для ковалентных связей в кристалле одного химического соединения при использовании разных наборов прецизионных рентгенодифракционных данных. Введение поправки на двойникование приводит к значительному ее уменьшению (в среднем до 0.16 eÅ⁻³ и 5.30 еÅ⁻⁵), а при описании атомов в независимых молекулах в кристалле гидрата фенантролина 13 при помощи «инвариомов» различие соответствующих значений не превышает 0.02 е $Å^{-3}$ и 0.55 е $Å^{-5}$.



С

Рис. 50. Распределение деформационной ЭП в кристалле гидрата фенантролина 13 в плоскости молекулы фенантролина (контуры построены с шагом 0.1 еÅ⁻³, отрицательные значения показаны пунктирными линиями) и вокруг молекулы воды H₂O(2W) (красным и синим цветами показаны поверхности со значением ДЭП –0.3 и 0.3 еÅ⁻³ соответственно) по результатам мультипольного уточнения рентгенодифракционных данных без учета (**A**) и с учетом двойникования (**B**) и при использовании «инвариомов» (**C**) [363].

Примечательно, что по результатам мультипольного уточнения без учета двойникования водородная связь, которая связывает молекулы воды H₂O(2W), заметно отличалась от остальных ($\rho(\mathbf{r})$ 0.02 eÅ⁻³ против 0.15 – 0.18 eÅ⁻³, $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ 0.92 еÅ⁻⁵ против 2.74 – 2.99 еÅ⁻⁵; Таблица 23). Соответствующие различия в значениях ЭП и Лапласиана в КТ(3,-1) заметно превышают стандартные [211]) отклонения их измерения основе прецизионных на рентгенодифракционных данных, полученных для разных кристаллов одного и того же химического соединения, для межмолекулярных взаимодействий (до 0.02 еÅ⁻³ и 0.1 еÅ⁻⁵ в случае аналогичных по прочности водородных связей [211]). Это также проявлялось и в неожиданно низкой энергии водородной связи между молекулами воды $H_2O(2W)$, равной всего 1 ккал/моль, тогда как для двух других она составляет 6 и 7 ккал/моль. Обнаруженное различие сохранялось и при оценке энергии водородных связей как 0.429×g(r) [213] (2 ккал/моль против 7 ккал/моль соответственно), что указывает на некорректность получаемого таким образом распределения ЭП в кристалле гидрата фенантролина 13.

Таблица 23. Топологические параметры водородных связей в КТ(3,-1) в распределении ЭП по результатам мультипольного уточнения рентгенодифракционных данных и при использовании «инвариомов» (в скобках) при учете двойникования (первая строка) и без него (вторая строка), а также из квантовохимического расчета (третья строка, выделено курсивом) кристалла гидрата фенантролина **13**.

| Взаимодействие | $\rho(\mathbf{r}), e^{A^{-3}}$ | $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e \text{Å}^{-5}$ | -v(r), a.e. | $h_e(\mathbf{r})$, a.e. | E _{int} , ккал/моль |
|----------------|--------------------------------|--|----------------------|--------------------------|------------------------------|
| O(1W)H(1WB) | 0.18 (0.14) | 2.74 (1.83) | 0.0235 | 0.0025 | 7 (5) |
| | 0.15 (0.14) | 2.68 (1.82) | (0.0151) | (0.0016) | 6 (5) |
| | 0.14 | 1.59 | 0.0195 | 0.0042 | 5 |
| | | | (0.0150) | (0.0020) | |
| | | | 0.0148 | 0.0016 | |

| 0.02 (0.13) 0.06 (0.13) 0.14 | 0.92 (1.73)2.64 (1.75) | (0.0142) | (0.0031) | 1 (4) |
|------------------------------------|---|---|--|--|
| 0.06 (0.13) | 2.64 (1.75) | (0.0142) | | // / // \ |
| 0.14 | | | (0.0020) | 4 (4) |
| | 1.59 | 0.0111 | 0.0082 | 5 |
| | | (0.0142) | (0.0020) | |
| | | 0.052 | 0.0014 | |
| 0.15 (0.14) | 2.99 (1.75) | 0.0200 | 0.0055 | 6 (5) |
| 0.06 (0.14) | 2.43 (1.75) | (0.0142) | (0.0020) | 4 (5) |
| 0.15 | 1.68 | 0.0128 | 0.0082 | 5 |
| | | (0.0142) | (0.0020) | |
| | | 0.0178 | 0.0011 | |
| 0.20 (0.15) | 2.74 (1.91) | 0.0257 | 0.0014 | 8 (5) |
| 0.07 (0.15) | 2.45 (1.91) | (0.0171) | (0.0014) | 4 (5) |
| 0.19 | 1.48 | 0.0112 | 0.0072 | 6 |
| | | (0.0171) | (0.0014) | |
| | | 0.0208 | 0.0021 | |
| 0.06 (0.06) | 0.91 (0.71) | 0.0054 | 0.0021 | 2 (2) |
| 0.05 (0.06) | 0.78 (0.72) | (0.0047) | (0.0013) | 1 (2) |
| 0.06 | 0.73 | 0.0041 | 0.0020 | 2 |
| | | (0.0048) | (0.0013) | |
| | | 0.0046 | 0.0015 | |
| 0.07 (0.14) | 1.84 (1.73) | 0.0089 | 0.0051 | 3 (5) |
| 0.09 (0.14) | 2.43 (1.74) | (0.0149) | (0.0015) | 4 (5) |
| 0.17 | 1.41 | 0.0128 | 0.0062 | 5 |
| | | (0.0149) | (0.0015) | |
| | | 0.0173 | 0.0007 | |
| | 0.14 $0.15 (0.14)$ $0.06 (0.14)$ 0.15 $0.20 (0.15)$ $0.07 (0.15)$ 0.19 $0.06 (0.06)$ $0.05 (0.06)$ 0.06 0.06 $0.07 (0.14)$ $0.09 (0.14)$ 0.17 | 0.14 1.59 0.15 (0.14) 2.99 (1.75) 0.06 (0.14) 2.43 (1.75) 0.15 1.68 0.20 (0.15) 2.74 (1.91) 0.07 (0.15) 2.45 (1.91) 0.19 1.48 0.06 (0.06) 0.91 (0.71) 0.05 (0.06) 0.78 (0.72) 0.06 0.73 0.07 (0.14) 1.84 (1.73) 0.09 (0.14) 2.43 (1.74) 0.17 1.41 | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ |

| N(1')H(2WA) | 0.04 (0.07) | 0.81 (0.80) | 0.0041 | 0.0022 | 1 (2) |
|--------------|-------------|-------------|----------|----------|-------|
| | 0.05 (0.07) | 0.91 (0.79) | (0.0054) | (0.0015) | 2 (2) |
| | 0.07 | 0.79 | 0.0047 | 0.0024 | 2 |
| | | | (0.0053) | (0.0015) | |
| | | | 0.0061 | 0.0014 | |
| N(10")H(3WA) | 0.09 (0.16) | 2.44 (1.95) | 0.0130 | 0.0062 | 4 (6) |
| | 0.09 (0.16) | 2.40 (1.95) | (0.0175) | (0.0014) | 4 (6) |
| | 0.19 | 1.48 | 0.0125 | 0.0062 | 6 |
| | | | (0.0175) | (0.0014) | |
| | | | 0.0202 | 0.0018 | |
| N(1")H(3WA) | 0.05 (0.06) | 0.90 (0.72) | 0.0047 | 0.0023 | 2 (2) |
| | 0.04 (0.06) | 0.88 (0.73) | (0.0048) | (0.0014) | 1 (2) |
| | 0.07 | 0.76 | 0.0045 | 0.0023 | 2 |
| | | | (0.0049) | (0.0014) | |
| | | | 0.0057 | 0.0015 | |

Стоит также отметить (Таблица 24) неожиданно высокий положительный заряд молекулы воды H₂O(1W) (+0.23 e), образующей с молекулой фенантролина, заряд которой принимает близкое значение (+0.29 е), самую короткую водородную связь с чрезмерно высокой энергией в 8 ккал/моль (по сравнению с 3 и 4 ккал/моль для остальных). После введения в массив рентгенодифракционных поправки двойникование энергии водородных связей данных на $H_2O(2W)...H_2O(2W)$ и N–H...O(1W) принимают разумное значение в 4 ккал/моль (Таблица 23) и заряд молекулы воды уменьшается до +0.17 е. Однако величина этого заряда, как и энергия связи между молекулами O(1W) (6 ккал/моль), остается все еще слишком высокой. Для сравнения, топологический анализ функции ЭП, рассчитанной методами квантовой химии для кристалла гидрата фенантролина **13**, приводит к заряду молекул воды и энергии водородных связей О–Н...О в 0.04 – 0.06 е и 5 ккал/моль соответственно (**Таблица 24**).

Таблица 24. Энергия водородных связей О–Н...О (ккал/моль) и заряд молекул воды (е)* по результатам уточнения рентгенодифракционных данных и при использовании «инвариомов» (в скобках) при учете двойникования и без него, а также из квантовохимического расчета кристалла гидрата фенантролина **13**.

| | | Без учета | | С учетом | | Pa | счет |
|----------|--------------|-----------|-------------------|------------------|---------------|------------------|---------|
| | | двойн | двойникования дво | | ойникования | | |
| | 00 | Eint | Заряд | E _{int} | Заряд | E_{int} | Заряд |
| O(1W) | 2.9359(11) | 7 (5) | +0.23 (0.00) | 6 (5) | +0.17 (0.00) | 5 | +0.06 |
| O(2W) | 2.9649(10) | 1 (4) | -0.06 (0.01) | 4 (4) | +0.03 (0.01) | 5 | +0.05 |
| O(3W) | 2.9374(9) | 6 (5) | -0.08 (0.01) | 4 (5) | -0.09 (0.01) | 5 | +0.04 |
| *) «ошиб | бка» в опред | елении за | аряда в резуль- | гате чис | ленного интег | риров | ания по |

««ошиока» в определении заряда в результате численного интегрирования по атомному бассейну [5] изменялась от 0.00 е (по результатам мультипольного уточнения рентгенодифракционных данных с учетом двойникования) до 0.02 е (без учета этого двойникования); при использовании «инвариомов» она составляла 0.01 е в обоих случаях.

Подобные «артефакты» не наблюдались в случае функции ЭП, полученной при использовании «инвариомов» как после внесения поправки на двойникование, так и без нее (Таблица 23; Таблица 24). В обоих случаях энергии водородных связей О-Н...О согласуются с их геометрическими параметрами и изменяются в узком диапазоне 4 – 5 ккал/моль (как и при их оценке на основе плотности кинетической энергии g(r) [213]), а заряды молекул воды практически совпадают, что наиболее близко воспроизводит данные квантовохимического расчета кристалла гидрата фенантролина 13. При этом такие расчеты занимают длительное время и требуют больших вычислительных мощностей (особенно для систем с Z' > 1), тогда как библиотека «инвариомов» позволяет получить

функцию распределения ЭП в течение нескольких минут при наличии рентгенодифракционных данных даже стандартного разрешения [178].

Важно, что энергии водородных связей в кристалле гидрата фенантролина 13, оцененные на основе соответствующего распределения ЭП с учетом двойникования и без него, не различались (Таблица 23), тогда как результаты мультипольного уточнения оказались чрезвычайно чувствительными к внесению поправки на данный, казалось бы, незначительный эффект (с учетом доли второй компоненты всего в 3%). Это, очевидно, связано со свободным уточнением заселенностей мультиполей по экспериментальным данным, которые формально не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к ним в прецизионных указанного двойникования). При исследованиях (из-за использовании табулированных «инвариомов» уточняются только координаты и тепловые параметры атомов, поэтому результат мало (но нельзя сказать, что пренебрежимо мало) зависит от качества этих данных и, следовательно, обеспечивает более надежное описание межатомных взаимодействий в таких случаях.

Таким образом, применение библиотеки «инвариомов» оказывается удобным способом оценки корректности химически-значимой информации, получаемой при анализе экспериментального распределения ЭП, поскольку наличие незначительного для стандартных рентгенодифракционных исследований двойникования (по аналогии с разупорядочением [202]) не всегда возможно идентифицировать даже в случае прецизионных данных, а его последствия могут приводить к неправильным выводам об особенностях химического связывания в кристаллах.

Возможность использования «инвариомов» для изучения не только водородных связей, но и слабых межмолекулярных взаимодействий нами впервые обнаружена [364] на примере s-тетразина **14** [369] { $P2_1/n$, R1 = 0.0445, Z' = 1/2}, в которого слабые кристалле присутствуют только ван-дер-ваальсовые взаимодействия (Рис. 51). В таком случае влияние кристаллического окружения на особенности внутримолекулярного связывания должно быть мало и, соответственно, использование библиотеки «инвариомов», по определению не учитывающих такое влияние, максимально оправдано. Проведенное исследование экспериментального распределения ЭП в кристалле тетразина **14** также позволило проанализировать различие двух симметрически-независимых атомов азота N(1) и N(2), которые имеют одинаковое ковалентное окружение (N–C 1.3355(6) и 1.3347(6) Å) и поэтому описываются одним «инвариомом» (одним набором мультипольных параметров), но образуют разные межмолекулярные взаимодействия (Рис. 51).



Рис. 51. Межмолекулярные взаимодействия в кристалле тетразина **14**, идентифицированные по наличию КТ(3,-1) и связевых путей (оранжевые сферы и красные линии соответственно). Молекула в кристалле занимает частное положение – центр инверсии, проходящий через ее центр [364].

Несмотря на это, оба варианта распределения ЭП – полученного в ходе мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных и при помощи «инвариомов» (Рис. 52) – очень похожи. В обоих случаях наблюдаются области накопления ЭП у атомов азота, соответствующие их НЭП, и на ковалентных связях, которые слегка смещены внутрь гетероциклического кольца. Подобный «банановый тип» N–N связей был ранее замечен в экспериментальном исследовании 3,6-диметокси-1,2,4,5-тетразина и 3-фенил-1,2,4,5- тетразина [370] и объяснялся отталкиванием между НЭП атомов азота и накоплением ЭП в их межатомном пространстве. При переходе к «инвариомам» значения ЭП и ее

Лапласиана в КТ(3,-1) [5] ковалентных связей в кристалле тетразина 14 изменяются на 0.09 еÅ⁻³ и 5.84 еÅ⁻⁵, что находится в пределах стандартных отклонений их определения на основе экспериментальных данных для одного и того же химического соединения (0.1 еÅ⁻³ и 3 – 4 еÅ⁻⁵ [212; 211]). Стоит также отметить, что использование набора данных стандартного разрешения ($2\theta = 60^{\circ}$) в случае «инвариомов» приводит к изменению этих параметров всего лишь на 0.005 еÅ⁻³ и 0.1 еÅ⁻⁵.



Рис. 52. Распределение деформационной ЭП в плоскости молекулы тетразина в кристалле **14** по результатам мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных (слева) и при использовании «инвариомов» (справа). Контуры построены с шагом 0.1 еÅ⁻³, отрицательные значения показаны пунктирными линиями [364].

Основные отличия двух вариантов распределения ЭП (Рис. 52) касаются двух симметрически-независимых атомов азота N(1) и N(2). Хотя по результатам мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных их заряды совпадают (-0.31 и -0.30 е), более чувствительные к кристаллическому окружению атомные энергии [371] для них различаются на 4 ккал/моль. Это обусловлено участием атомов азота N(1) и N(2) в разных межмолекулярных взаимодействиях (**Таблица 25**), топологические параметры которых хорошо воспроизводятся при помощи «инвариомов» (в пределах 0.01 еÅ⁻³ и 0.05 еÅ⁻⁵, при стандартных отклонениях 0.02 еÅ⁻³ и 0.1 еÅ⁻⁵ в определении значения ЭП и Лапласиана в KT(3,-1) межмолекулярных взаимодействий на основе разных

наборов прецизионных рентгенодифракционных данных [211]). Энергии этих взаимодействий (1 – 2 ккал/моль) в двух вариантах распределения ЭП совпадают, свидетельствуя о том, что библиотека «инвариомов» предоставляет качественную и количественную информацию об особенностях супрамолекулярной организации в ван-дер-ваальсовых кристаллах на том же уровне достоверности, что и мультипольное уточнение прецизионных рентгенодифракционных данных.

Таблица 25. Топологические параметры для межмолекулярных взаимодействий в соответствующих КТ(3,-1) распределения ЭП в кристалле тетразина **14**, полученного при уточнении прецизионных рентгенодифракционных данных и при использовании «инвариомов» (в скобках).

| Взаимодействие | $\rho(\mathbf{r}), e^{A^{-3}}$ | $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e \text{Å}^{-5}$ | -v(r), a.e. | $h_e(\mathbf{r})$, a.e. | E _{int} , ккал/моль |
|---|--------------------------------|--|----------------------|--------------------------|------------------------------|
| N(1) H(1') | 0.06(0.06) | 0.87 (0.82) | 0.0049 | 0.0021 | 2 (2) |
| 1(1)1(1) | 0.00 (0.00) | | (0.0049) | (0.0018) | 2(2) |
| N(1)H(1") | 0.02 (0.02) | 0.45 (0.43) | 0.0024 | 0.0013 | 1 (1) |
| | 0.03 (0.03) | | (0.0021) | (0.0012) | 1 (1) |
| $\mathbf{N}(1) = \mathbf{C}(1\mathbf{D})$ | 0.05 (0.05) | 0.61 (0.59) | 0.0035 | 0.0014 | 1 (1) |
| N(1)C(1B) | 0.03 (0.03) | | (0.0035) | (0.0013) | 1(1) |
| N(2)H(1C) | 0.03 (0.03) | 0.50 (0.49) | 0.0026 | 0.0013 | 1 (1) |
| | | | (0.0025) | (0.0013) | |

Стоит отметить, что при возвращении к модели сферического атома («промолекуле» [87] и соответствующему ей прокристаллу [372], состоящему из невзаимодействующих сферических атомов) число и тип межмолекулярных взаимодействий, обнаруживаемых в полученном таким образом распределении ЭП в кристалле тетразина 14, сохранялись, однако их топологические параметры заметно отличались. В частности, ЭП в их КТ(3,-1) принимала значения на 10 – 50% (в зависимости от конкретного взаимодействия) выше, что на порядок превышает стандартное отклонение в их определении для близких по прочности межмолекулярных взаимодействий в ~ 5 % [211]. При этом абсолютные значения

плотности потенциальной энергии v(**r**) и оцениваемые на их основе энергии этих взаимодействий возрастали на ~ 25%. К аналогичному увеличению энергии приводило и использование корреляции с плотностью кинетической энергии g(**r**) в KT(3,-1) [213]. Однако во всех случаях различие в энергии взаимодействий, образованных атомами N(1) и N(2) по отдельности (3 ккал/моль), находится в полуколичественном согласии с разницей в их атомных энергиях (1 и 4 ккал/моль по данным мультипольного уточнения и при использовании «инвариомов»).

Корректность оценки энергии слабых межмолекулярных взаимодействий на основе распределения ЭП [93], получаемого с помощью «инвариомов», дополнительно подтверждается их суммарными значениями (16 ккал/моль против 16 ккал/моль после уточнения заселенностей мультиполей), приходящимися на одну молекулу тетразина в кристалле тетразина **14**.

Таблица 26. Суммарная энергия межмолекулярных взаимодействий (ккал/моль), оцененная на основе распределения ЭП, полученного при уточнении рентгенодифракционных прецизионных данных / при использовании «инваримов» (PCA), и квантовохимических расчетов кристалла тетразина 14.

| | PCA | PBE | PBE0 | PBE-D2 | optPBE-vDW | rPW86-vDW2 |
|---------------------------|---------|----------|--------|--------|------------|------------|
| ΔH^0_{subl} * | - | 4.9 | 9.0 | 16.2 | 21.0 | 17.9 |
| | | (7.7)** | (5.8) | (22.7) | (25.7) | (22.4) |
| ΣE _{int} 16 / 16 | 16 / 16 | 10.5 | 10.0 | 10.4 | 10.9 | 11.3 |
| | 10/10 | (16.1)** | (14.3) | (16.4) | (13.5) | (15.0) |

*) разница энергии молекулы в кристалле и в изолированном состоянии; **) в скобках приведены значения, полученные в квантовохимических расчетах с оптимизацией параметров элементарной ячейки.

Хотя соответствующее экспериментальное значение энтальпии сублимации для тетразина **14** в литературе отсутствует, однако имеются некоторые ее теоретические оценки (8.7 – 11.7 ккал/моль [373] методами атомно-атомных потенциалов и 16.6 ккал/моль при использовании межмолекулярных потенциалов

Гавецотти [374; 375]. Для сравнения, энтальпия сублимации бензола [376], пиразина [377] и 1,3,5-триазина [378] составляет 10.8, 13.5 и 13.9 ккал/моль соответственно. Полученное нами значение в 16 ккал/моль также неплохо согласуется с энергией решетки (**Таблица 26**), рассчитанной для кристалла тетразина **14** в базисе плоских волн [142] с различными функционалами (в том числе наиболее подходящим для оценки энергии слабых взаимодействий PBE [379]) как сумма энергий всех взаимодействий (10.0 – 16.4 ккал/моль), так и как разность энергий молекулы в кристалле и в изолированном состоянии (16.2 ккал/моль в случае квантовохимического расчета PBE-D2).

Этот результат свидетельствует о возможности использования библиотеки «инвариомов» в качестве удобного и надежного подхода к получению распределения ЭП из рентгенодифракционных данных, в том числе стандартного разрешения, не только для анализа ковалентных и водородных связей, но и слабых межмолекулярных взаимодействий, вносящих важный (а зачастую и определяющий) вклад в свойства кристаллических материалов.

В частности, на примере 4-оксо-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксила 15 (Рис. 53) [380] «инвариомы» нами впервые применены [367] для описания слабых межмолекулярных взаимодействий, определяющих свойства магнитные 15 кристаллов органических радикалов. Радикал является одним ИЗ представителей класса нитроксидов – N,N-замещенных радикалов [381], в которых неспаренный электрон делокализован на атомах азота и кислорода NO группы [382].



Рис. 53. Общий вид радикала **15** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний (слева; p = 50%) и фрагмент его кристаллической упаковки (справа), иллюстрирующий образование NO группой межмолекулярных взаимодействий, идентифицированных по наличию КТ(3,-1) и связевых путей [367].

Поскольку связывание в его NO группе, содержащей неспаренный электрон, можно описать различными способами, соответствующие «инвариомы» были нами рассчитаны для модельного радикала – N,N-диметил-N-оксила (CH₃)₂NO[•], распределение спиновой плотности в котором воспроизводило таковое в радикале 15 [383], и ряда его наиболее близких аналогов с закрытыми оболочками (Схема 2). Последние отличались порядками связей, зарядом, его разделением между азотом и кислородом и т.п. Это также позволило нам установить принципиальную возможность использования разных моделей ЭП, полученных при помощи «инвариомов», для выбора той, которая наиболее точно отражает природу химического связывания в молекуле (по аналогии с методами «валентных связей» [384]). Поскольку во всех случаях одинаковые переменные: координаты атомов и тепловые параметры – уточняются по одному и TOMY же набору ИХ рентгенодифракционных данных, которые также вводились в стандартное мультипольное уточнение, их результаты можно уверенно сравнивать между

собой. В противном случае уменьшение, например, R-фактора могло бы быть вызвано увеличением числа уточняемых параметров (перепараметризацией, см. Раздел 1.2).



Схема 2. Схематичное изображение модельных систем, выбранных для расчета «инвариомов» для NO группы в радикале 15 [367].

Стоит отметить, что переход к «инвариомам» для закрытых систем (Схема 2) тесно связан с возможностью обнаружения неспаренного электрона в распределении ЭП, что экспериментально осуществимо в случае спиновой плотности (например, при помощи дифракции поляризованных нейтронов [385]). Функция ЭП (в некотором приближении) представляет собой сумму ЭП с разными направлениями спина, а спиновая плотность – их разность, поэтому неспаренный электрон должен быть «видим» в обеих; однако они не обязательно коррелируют друг с другом [386].

Экспериментальные исследования ЭП в кристаллах органических радикалов ранее проводились для нитронил-нитроксилов [349; 387; 388], в которых один неспаренный электрон делокализован между двумя группами NO [385]. При этом в одном из них у соответствующего атома кислорода

наблюдалось дополнительное накопление ЭП (Рис. 54), объясненное авторами [387] вращением его НЭП, вызванным коротким межмолекулярным контактом между двумя NO группами. Однако обнаруженное накопление ЭП может также являться следствием локализации неспаренного электрона, так как доля спиновой плотности на атоме кислорода в нитроксидах, как правило, несколько больше [389].

Согласно прецизионным рентгенодифракционным данным для радикала 15 $\{Pca2_1, R1 = 0.0303, Z' = 1\}$ (кристаллы подходящего качества для которого выращены выдерживанием его в холодильнике больше 10 лет, что указывает на его высокую термодинамическую стабильностью) группа NO не участвует в образовании прочных межмолекулярных взаимодействий [5], как упомянутый нитронил-нитроксил [387], и ее атом кислорода упорядочен (хотя его тепловой эллипсоид слегка вытянут перпендикулярно плоскости C₂NO, аналогичная ситуация наблюдается и для второго атома кислорода, Рис. 53). С другой стороны, в полученном экспериментальном распределении ЭП у него помимо двух ожидаемых областей накопления в плоскости C₂NO, отвечающих двум его НЭП, присутствует дополнительный максимум, который расположен перпендикулярно этой плоскости (Рис. 54). Наличие трех максимумов подтверждает и анализ Лапласиана ЭП, более подходящего для выявления областей концентрации и делокализации электронов [390], или функции локализации электронов [252], которая ранее и использовалась для идентификации областей пространства, где вероятнее всего локализован неспаренный электрон в радикалах [391]. Значения ЭП и Лапласиана в соответствующих им локальных максимумах показывают, что накопление ЭП в двух доменах, приписываемых НЭП атома кислорода O(1) радикала **15**, приблизительно одинаковое (6.54 и 6.71 еÅ⁻³, -163.85 и -169.10 еÅ⁻⁵) и заметно больше, чем в третьем ($\rho(\mathbf{r}) = 6.24 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ и $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = -142.88 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$). Это не согласуется с высказанным для нитронил-нитроксильного радикала [387] предположением, что одна из НЭП «разупорядочена» по двум положениям. Кроме того, третий максимум перпендикулярен двум другим (Рис. 54) и на противоположной стороне от атома O(1) нет эквивалентного ему максимума,

который бы наблюдался в случае поворота вокруг связи N–O. Стоит отметить, что его расположение совпадает с расположением 2p_z-орбитали, на которой локализован неспаренный электрон [392; 393]. Можно было предположить, что экспериментальные исследования распределения ЭП, полученного на основе прецизионных рентгенодифракционных данных, действительно позволяют «увидеть» неспаренный электрон в органических радикалах.



Рис. 54. Распределение деформационной ЭП в кристалле радикала **15** в плоскости C₂NO (слева; контуры построены с шагом 0.1 еÅ⁻³, отрицательные значения показаны пунктирными линиями) и вокруг NO группы (справа; синим и красным цветами показаны поверхности со значением ДЭП –0.4 и 0.4 еÅ⁻³ соответственно) по результатам мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных [367].

Однако при использовании «инвариомов» для модельного N,N-диметил-Nоксила (CH₃)₂NO[•], как и в квантовохимических расчетах с разными комбинациями метода / базиса, воспроизвести дополнительное накопление ЭП у атома кислорода NO группы не удалось (Рис. 55). Поскольку остальные особенности распределения ЭП в радикале 15 описывались достаточно хорошо (Таблица 27), его наличие может быть обусловлено влиянием кристаллической упаковки, как и в предыдущих экспериментальных исследованиях ЭП в кристаллах нитронил-нитроксильных радикалов [387].



Рис. 55. Распределение деформационной ЭП в кристалле радикала **15** в плоскости C_2NO (слева; контуры построены с шагом 0.1 еÅ⁻³, отрицательные значения показаны пунктирными линиями) и вокруг NO группы (справа; синим и красным цветами показаны поверхности со значением ДЭП –0.4 и 0.4 еÅ⁻³ соответственно) при использовании «инвариомов» для изолированного радикала **NO**[•] [367].

К такому же выводу приводит и аппроксимация ЭП в кристалле радикала 15 с помощью «инвариомов», рассчитанных для аналогов (CH₃)₂NO[•] с закрытыми оболочками (Схема 2), в том числе тех, где на атоме кислорода можно было формально ожидать три НЭП (например, NO^{CH2CH3} и NO^{Ar}). Именно такие модели, которые учитывают полуторный порядок связи N-O, лучше всего описывали рентгенодифракционные данные для радикала 15 согласно базовым параметрам качества уточнения (R-фактору, выполнению теста Хиршфельда на жесткость связи, анализу остаточной ЭП [114] и проч. (см. Раздел 1.2)). Как результат, они неплохо описывают топологические параметры связи N-O и приводят к правильному заряду NO группы (Таблица 27). В частности, ее заряд, оцененный из экспериментального распределения ЭП [5] для радикала 15 (-0.65 e), практически идеально совпадает с полученным при использовании

«инвариомов» для изолированного радикала NO[•] (-0.65 e) и мало отличается от таковых для двух его наиболее близких вариантов с закрытыми оболочками NO^{CH2CH3} (-0.60 e) и NO^{Ar} (-0.67 e).

Таблица 27. Топологические параметры в KT(3,-1) связи N–O, заряд NO группы $(q_{NO})^{**}$, суммарная энергия атомов в радикале **15** (ΣE_{at}) и межмолекулярных взаимодействий в кристалле (ΣE_{int}) по результатам мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных (Эксп.) и при использовании разных «инвариомов».

| | $o(\mathbf{r}), e^{A^{-3}}$ | $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$, eÅ ⁻⁵ | Λ^* . 10 ⁻⁴ Å ² | ano, e | $\Sigma E_{at.}$ a.e. | ΣE_{int} , |
|----------------------|-----------------------------|--|---|---------|-----------------------|--------------------|
| | p(1), •11 | , p(1), ell | <u> </u> | 4100, 0 | | ккал/моль |
| Эксп. | 2.88 | -0.03 | 4 | -0.65 | -560.500 | 14 |
| «Инвариом | ИЫ» | | | | | |
| NO• | 2.75 | 0.68 | 3 | -0.65 | -559.958 | 16 |
| \mathbf{NO}^+ | 2.97 | -1.88 | 3 | -0.37 | -559.237 | 16 |
| NO ⁻ | 2.64 | 0.12 | 12 | -1.07 | -558.933 | 16 |
| NO ^H | 2.37 | 1.19 | 8 | -0.97 | -558.922 | 16 |
| NO ^{CH2CH3} | 2.78 | 0.27 | 12 | -0.60 | -559.071 | 16 |
| NO ^{Ar} | 2.75 | 2.43 | 12 | -0.67 | -559.247 | 16 |

*) разность амплитуд встречных колебаний (тест Хиршфельда [86], согласно которому для химически-связанных атомов $\Delta < 0.001 \text{ Å}^2$);

**) «ошибка» в определении заряда в результате численного интегрирования по атомному бассейну [5] не превышала 0.03 е; ее минимальное значение (0.01 е) получено в случае мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных.

В этом случае разница в значениях ЭП и ее Лапласиана в КТ(3,-1) связи N-O не превышает 0.13 еÅ⁻³ и 2.5 еÅ⁻⁵, что практически не выходит за пределы стандартных отклонений их измерения на основе прецизионных рентгенодифракционных данных для ковалентных связей одного и того же химического соединения (0.1 еÅ⁻³ и 3 – 4 еÅ⁻⁵ [212; 211]). Похожая ситуация наблюдалась и для объемов и энергий атомов, оцененных на основе распределения ЭП в кристалле радикала **15** в рамках теории Р. Бейдера «Атомы в Молекулах» [5].

Сравнительный анализ последних позволил нам предложить новый критерий корректности выбранной модели ЭП – энергия молекулы (Таблица 27), рассчитанная как сумма атомных энергий [5], которая тем меньше, чем ближе модель к реальному распределению ЭП в кристалле (по аналогии с энергией основного состояния в квантовой химии). В данном случае она является если распределение ЭП для радикала 15 минимальной, получено ИЗ мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных, и увеличивается по мере внесения в него фиксированных мультипольных параметров («инвариомов») для следующих модельных систем: NO• < NO^{Ar} < $NO^+ < NO^{CH2CH3} < NO^- < NO^H$. При этом даже та модель, которая по всем вышеуказанным критериям занимает последнее место, воспроизводит параметры межмолекулярных взаимодействий в кристалле радикала 15 так же хорошо, как и модель С открытыми оболочками, которая лучше всего совпадает С экспериментальным распределением ЭП (Таблица 27). Во всех случаях различия в значениях ЭП и ее Лапласиана для, например, трех С-Н...О взаимодействий, образованных NO группой (С...О от 3.5167(6) Å), не превышают 0.01 еÅ⁻³ и 0.1 еÅ⁻⁵, что находится в пределах стандартных отклонений их определения для водородных связей в кристаллах одного и того же химического соединения (0.02 еÅ⁻³ и 0.1 еÅ⁻⁵ [211; 212]). Стоит отметить, что атом водорода в одном из этих взаимодействий «подходит» к атому кислорода с противоположной стороны от дополнительного максимума (угол ~ 170°), обнаруженного в экспериментальном распределении ЭП (Рис. 54).

Подобно слабым межмолекулярным контактам группы NO с метильными группами, которые могут изменять распределение спиновой плотности в нитроксильном радикале и, следовательно, его магнитные свойства [394], указанное С-Н...О взаимодействие может «отталкивать» спиновую плотность так, что находящийся на NO группе неспаренный электрон чаще оказывается на противоположной стороне атома кислорода. В результате его можно наблюдать в распределении ЭП, полученном из мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных, а отсутствие соответствующей ему области накопления при использовании различных «инвариомов» является результатом их расчета для изолированных модельных систем. Они, тем не менее, позволяют воспроизвести все межмолекулярные взаимодействия: упомянутые выше С-Н...О (С...О от 3.5167(6) Å) и Н...Н (Н...Н от 2.4 Å) – в кристалле радикала 15. Например, их суммарная энергия (14 ккал/моль в случае экспериментального распределения ЭП и 16 ккал/моль в случае «инвариомов»; Таблица 27) отличается от энтальпии сублимации, измеренной термохимическими методами (14.5 ккал/моль [395]), на ~1 ккал/моль. Стоит отметить, что использование корреляции на основе величины $g(\mathbf{r})$ в KT(3,-1) [213] для оценки энергии межмолекулярных взаимодействий приводит к заметно более высоким значениям в 17 и 21 ккал/моль.

Таким образом, воспроизведение особенностей корректное внутримолекулярного связывания кристаллах радикалов В с помощью «инвариомов» может потребовать достаточно аккуратного подбора модельных систем (с привлечением базовых критерий качества уточнения из Раздела 1.2 или, например, предложенного нами критерия о наименьшей энергии молекулы). В этом, однако, нет необходимости (что свидетельствует об универсальности такого подхода), если речь идет о выявлении и описании слабых межмолекулярных взаимодействий, которые могут служить каналами сверхобмена в магнитных материалах и определять их магнитные свойства [383; 396; 397; 398].

Предложенная и ранее использованная только для нейтральных соединений (за исключением единственного примера [197], в котором взаимодействия между

ионами не анализировались) концепция «инвариомов» нами перенесена на соли (Рис. 56), кристаллах органические В которых межмолекулярные взаимодействия могут приводить к заметному отличию зарядов ионов от формальных значений [343] (см., например, Главы 2 и 3). Однако в отличие от рентгенодифракционных мультипольного уточнения данных В модели переносимого асферического атома [116] на основе «инвариомов» рассматривается только ковалентное окружение атома в изолированной молекуле (или в изолированном ионе), поэтому перенос заряда, обусловленный влиянием кристаллического окружения, не учитывается. Это, тем не менее, не ограничивает применимость «инвариомов» для анализа межмолекулярных взаимодействий в кристаллах солей, что нами установлено [365] на примере двух солей гуанидиния (Рис. 59) – хлорида **16[Cl]** [399] и карбоната **16[CO₃]** [400].



Рис. 56. Общий вид солей гуанидиния **16[Cl]** (слева) и **16[CO₃]** (справа), иллюстрирующий катион-анионные взаимодействия в их кристаллах, идентифицированные по наличию КТ(3,-1) и связевых путей [5] (оранжевые сферы и оранжевые линии соответственно). Карбонат-анион в **16[CO₃]** занимает частное положение – ось симметрии 2, проходящую через атомы O(1) и C(2) [365].

Их выбор обусловлен тем, что в обоих случаях в качестве противоиона выступает катион гуанидиния, распределение ЭП в котором описывается одинаковым набором мультипольных параметров из библиотеки «инвариомов». Однако он образует разные по типу и прочности водородные связи (N...Cl 3.2325(3) - 3.3058(3) Å, NHCl $147(1) - 158(1)^{\circ}$ и N...O 2.7739(3) - 3.1664(4) Å, NHO $165(1) - 177(1)^{\circ}$), причем с анионами с формальными зарядами +1 и +2, изза чего величина переноса заряда в кристаллах солей гуанидиния **16** может существенно различаться. Кроме того, «инвариом» для «точечного» хлориданиона не учитывает еще и отклонение его распределения ЭП от сферического (Рис. 57), как в стандартной модели сферического атома.



Рис. 57. Распределение деформационной ЭП в плоскости катиона гуанидиния и образуемых им образуемых им водородных связей с хлорид-анионом в кристалле хлорида гуанидиния **16[Cl]** по результатам мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных (слева) и при использовании «инвариомов» (справа). Контуры построены с шагом 0.1 еÅ⁻³, отрицательные значения показаны пунктирными линиями [365].

С другой стороны, «инвариомы» для катиона гуанидиния воспроизводят основные особенности его ковалентных связей благодаря асферическому описанию ЭП образующих их атомов. В этом случае согласно проведенному исследованию экспериментального распределения ЭП, полученного ИЗ прецизионных рентгенодифракционных данных для хлорида 16[Cl] {Pbca, R1 = 0.0198, Z' = 1} и карбоната 16[CO₃] {P4₁2₁2, R1 = 0.0288, Z' = 1/2}, различие в значениях ЭП в соответствующих КТ(3,-1) [5] составляет 0.13 еÅ⁻³, что незначительно выходит за пределы стандартного отклонения их измерения для химических связей в одном соединении (0.1 еÅ⁻³) [212]; [211]. Значения $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ изменяются на ~ 4 еÅ⁻⁵ [212] при переходе от одной соли к другой, однако их заметно большее различие (до 8 еÅ⁻⁵) между двумя моделями по сравнению с упомянутыми стандартными отклонениями [212; 211] указывает на недостаточно аккуратное описание распределения ЭП в ионных кристаллах при помощи «инвариомов». Это может быть связано как с использованием в качестве модельного соединения изолированных ионов, так и с неизвестными проблемами мультипольного уточнения молекулярных структурных факторов для заряженных систем с делокализацией заряда (см. ниже).

При этом неожиданно оказалось, что использование «инвариомов», доступных на тот момент в соответствующей библиотеке теоретических мультипольных параметров [188], для карбонат-аниона в **16**[**CO**₃] приводит к полностью нереалистичному распределению ЭП в нем (Рис. 58, слева). Это связано с тем, что в кристалле карбоната гуанидиния **16**[**CO**₃] карбонат-анион занимает частное положение – ось симметрии 2, которая проходит через атомы O(1) и C(2) и накладывает определенные ограничения на выбор локальной системы координат и заселенности некоторых мультипольных параметров [401]. Атомы, лежащие на различных элементах симметрии (кроме центра инверсии), не так часто встречаются в молекулярных кристаллах органических соединений, однако характерны для солей с небольшими высокосимметричными ионами (такими как борат-, нитрат-, карбонат-анион и т. д.). В таком случае ограничения на заселенности мультиполей с учетом симметрии позиции атома, которые

необходимо накладывать при уточнении рентгенодифракционных данных, могут противоречить тем, которые использовались при расчете соответствующего возникшей проблемы «инвариома». Для решения процедура получения «инвариомов» нами была модифицирована следующим образом. Во-первых, структурные факторы для теоретические вычислялись карбонат-аниона, помещенного в моноклинную (вместо стандартно используемой триклинной) ячейку в частное (вместо стандартно используемого общего) положение так, чтобы ось 2 проходила через атомы O(1) и C(2), как в реальном кристалле карбоната гуанидиния **16**[**CO**₃]. Во-вторых, уточнение мультипольных параметров для атомов O(1) и C(2) карбонат-аниона на основе рассчитанных таким образом структурных факторов проводилось с учетом симметрийных ограничений, отвечающих оси 2. В-третьих, оказалось, что для карбонат-аниона (и, возможно, для других подобных заряженных систем с существенной заряда) мультипольные делокализацией параметры нужно уточнять не одновременно, а группами: монополь с коэффициентом расширения/сжатия и мультиполи с соответствующими им коэффициентами; именно такой «инвариом» находится в библиотеке [188] на текущий момент.

Полученные в итоге симметрийно-скорректированные «инвариомы» для карбонат-аниона в неизменном виде вводились в уточнение позиционных и тепловых параметров по прецизионным рентгенодифракционым данным для кристалла карбоната гуанидиния **16[CO₃]**. Соответствующее распределение ЭП в карбонат-анионе (Рис. 58, в центре) близко воспроизводило экспериментальное (Рис. 58, справа): накопление ЭП наблюдалось на ковалентных связях и в области двух НЭП атомов кислорода. Небольшая неэквивалентность НЭП у атома O(2), по-видимому, обусловлена их участием в разных водородных связях (N...O 2.7739(3) – 3.1664(4) Å, NHO 165(1) – 177(1)°), ни одна из которых не лежит в плоскости карбонат-аниона.



Рис. 58. Распределение деформационной ЭП в карбонат-анионе в кристалле карбоната гуанидиния **16**[**CO**₃], полученное при использовании «инвариомов» без учета (слева) и с учетом (в центре) симметрии позиции атомов O(1) и C(2), и после мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных (справа). Контуры построены с шагом 0.1 еÅ⁻³, отрицательные значения показаны пунктирными линиями [365].

Последние также являются причиной того, что заряд катиона гуанидиния в карбонате **16[CO3]** (+0.29 е), оцененный [5] по результатам мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных, заметно отличается от формального или полученного с использованием «инвариомов» (**Таблица 28**). Аналогичная ситуация сохранялась и в хлориде гуанидиния **16[CI]**, однако положительный заряд катиона в нем в два раза выше (+0.53 е) в полном соответствии с суммарной энергией образуемых им водородных связей с анионами (23 ккал/моль в случае **16[CI]** и 38 ккал/моль в случае **16[CO3]**). Стоит отметить, что при использовании корреляции с плотностью кинетической энергии g(**r**) в КТ(3,-1) этих связей [213] их суммарная энергия составляла 26 и 43 ккал/моль соответственно.

При этом, несмотря на все отмеченные недостатки «инвариомов» для описания распределения ЭП ионов (особенно «точечных»), переход к ним привел к разумному изменению значений ЭП и ее Лапласиана (до 0.03 еÅ⁻³ и 0.25 еÅ⁻⁵) в КТ(3,-1) для водородных связей в кристаллах обеих солей гуанидиния **16** (при

176

стандартных отклонениях их определения на основе разных наборов рентгенодифракционных данных для одного химического соединения в 0.02 еÅ⁻³ и 0.1 еÅ⁻⁵ [211]), и их энергии (**Таблица 29, Таблица 30**).

Таблица 28. Заряды катионов (е)* и энергии водородных связей с анионами (ккал/моль) в кристаллах солей гуанидиния **16[CI]** и **16[CO₃]** по результатам мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных и при использовании «инвариомов».

| | 16[Cl] | | 16[CO ₃] | |
|----------------------------|-----------------------------|------------------|----------------------|------------------|
| | $\mathbf{q}_{\mathrm{gua}}$ | ΣE_{int} | q_{gua} | ΣE_{int} |
| Мультипольное уточнение | +0.53 | 23 | +0.29 | 38 |
| «Инвариомы» | +0.99 | 23 | +0.99 | 40 |

*) «ошибка» в определении заряда в результате численного интегрирования по атомному бассейну [5] не превышала 0.01 е во всех случаях.

Так, ее наибольшее отклонение (1 ккал/моль) наблюдалось для самой прочной водородной связи в кристалле карбоната гуанидиния **16[CO3]** (с энергией 9 ккал/моль из экспериментального распределения ЭП), тогда как энергии водородных связей в кристалле хлорида гуанидиния **16[Cl]** (3 – 4 ккал/моль) не различались. Соответствующие значения для еще более слабых взаимодействий с энергией ниже 1 ккал/моль в кристалле **16[Cl]**, в том числе анион... π (C1...C 3.5643(3) A, CICN 84.71(3) – 100.00(3)°; Рис. 56) и N–H...N между катионами, совпадали. Хотя заряд катиона гуанидиния в случае «инвариомов» сохранял свое формальное значение (+1), максимальное различие в суммарной энергии взаимодействий, образованных им с хлорид- и карбонатанионами, не превышало 2 ккал/моль (**Таблица 28**).

Таблица 29. Топологические параметры межмолекулярных взаимодействий в КТ(3,-1) в распределении ЭП в кристалле хлорида гуанидиния **16[CI]** по результатам мультипольного уточнения рентгенодифракционных данных и при использовании «инвариомов» (в скобках).

| Взаимодействие | $\rho(\mathbf{r}), e^{A^{-3}}$ | $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e \text{Å}^{-5}$ | -v(r), a.e. | $h_e(\mathbf{r})$, a.e. | E _{int} , ккал/моль |
|----------------|--------------------------------|--|----------------------|--------------------------|------------------------------|
| Cl(1)H(1A) | 0.08 (0.09) | 1.32 (1.15) | 0.0079 (0.0083) | 0.0029 (0.0018) | 3 (3) |
| Cl(1)H(1B) | 0.08 (0.09) | 1.35 (1.17) | 0.0083 (0.0085) | 0.0029 (0.0019) | 3 (3) |
| Cl(1)H(2A) | 0.09 (0.10) | 1.49 (1.24) | 0.0091 (0.0093) | 0.0032 (0.0018) | 3 (3) |
| Cl(1)H(2B) | 0.09 (0.12) | 1.88 (1.49) | 0.0101 (0.0122) | 0.0042 (0.0016) | 4 (4) |
| Cl(1)H(3A) | 0.10 (0.12) | 1.88 (1.50) | 0.0120 (0.0122) | 0.0038 (0.0017) | 3 (3) |
| Cl(1)H(3B) | 0.09 (0.11) | 1.73 (1.42) | 0.0105 (0.0112) | 0.0037 (0.0018) | 3 (3) |
| Cl(1)C(1) | 0.03 (0.04) | 0.35 (0.39) | 0.0019 (0.0022) | 0.0087 (0.0088) | 1 (1) |
| Cl(1)N(1) | 0.03 (0.03) | 0.39 (0.34) | 0.0018 (0.0017) | 0.0010 (0.0009) | < 1 (< 1) |
| Cl(1)N(2) | 0.04 (0.04) | 0.48 (0.45) | 0.0026 (0.0025) | 0.0012 (0.0011) | 1 (1) |
| N(2)H(1A) | 0.03 (0.03) | 0.44 (0.39) | 0.0021 (0.0021) | 0.0012 (0.0010) | 1 (1) |
| N(3)H(1B) | 0.03 (0.03) | 0.38 (0.33) | 0.0018 (0.0017) | 0.0011 (0.0009) | < 1 (< 1) |

Таблица 30. Топологические параметры межмолекулярных взаимодействий в КТ(3,-1) в распределении ЭП в кристалле карбоната гуанидиния **16[CO₃]** по результатам мультипольного уточнения рентгенодифракционных данных и при использовании симметрийно-скорректированных [365] «инвариомов» (в скобках).

| Взаимодействие | $\rho(\mathbf{r}), e^{A^{-3}}$ | $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e \text{Å}^{-5}$ | -v(r), a.e. | $h_e(\mathbf{r})$, a.e. | E _{int} , ккал/моль |
|----------------|--------------------------------|--|----------------------|--------------------------|------------------------------|
| O(1)H(1A) | 0.11 | 2.95 | 0.0158 | 0.0074 | 5 (6) |
| | (0.16) | (2.10) | (0.0182) | (0.0018) | |
| O(2)H(1B) | 0.08 | 1.76 | 0.0099 | 0.0042 | 3 (3) |
| | (0.10) | (1.22) | (0.0097) | (0.0015) | |
| O(1)H(2A) | 0.16 | 3.25 | 0.0219 | 0.0059 | 7 (7) |
| | (0.18) | (2.47) | (0.0219) | (0.0019) | |
| O(2)H(2B) | 0.17 | 4.78 | 0.0290 | 0.0103 | 9 (10) |
| | (0.24) | (3.29) | (0.0334) | (0.0004) | |
| O(2)H(3A) | 0.22 | 4.25 | 0.0332 | 0.0055 | 10 (10) |
| | (0.23) | (3.25) | (0.0319) | (0.0009) | |
| O(2)H(3B) | 0.10 | 2.10 | 0.0121 | 0.0049 | 4 (4) |
| | (0.12) | (1.51) | (0.0121) | (0.0018) | |

С олной обнаруженный стороны, результат указывает на малую информативность корреляций энергии взаимодействий с зарядом ионов, получаемых таким образом [5] из анализа экспериментального распределения ЭП в кристаллах (см. Главу 2). С другой стороны, он позволяет расширить область применения библиотеки «инвариомов» для обнаружения и оценки энергии (и, соответственно, вклада в формирование кристалла и его макроскопические свойства) межмолекулярных взаимодействий на органические соли, в том числе с «точечными» ионами.

Применимость метода инвариомов и для неорганических солей, ситуация в которых дополнительно усугубляется высокой симметрией их кристаллов, нами впервые обнаружена [366] на примере нитратов натрия **[Na]17** [402] {R 3c, R1 =

0.0190, Z' = 1/6} и калия [K]17 [403] {Pnma, R1 = 0.0219, Z' = 1/2} (Puc. 59). В их наиболее термодинамически-устойчивых модификациях при комнатной температуре [402; 404], имеющих структуру типа кальцита и арагонита соответственно, нитрат-анион занимает позицию с симметрией 32 и m. Так, в кристалле нитрата натрия [Na]17 оси симметрии второго порядка 2 проходят вдоль каждой из связей N–O и пересекаются с осью третьего порядка 3 на атоме азота, а в кристалле нитрата калия [K]17 плоскость зеркального отражения m проходит через связь N(1)–O(2) перпендикулярно плоскости нитрат-аниона.



Рис. 59. Общий вид солей **[Na]17** (слева) и **[K]17** (справа) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний (р = 80%). Нитрат-анионы в кристаллах занимают частные положения – с симметрией 32 и m соответственно [366].

При атмосферном давлении нитрат калия существует в виде еще одной упорядоченной модификации [405] – метастабильной сегнетоэлектрической фазы III {R3m, Z' = 1/6}, в которой нитрат-анион находится в частном положении с симметрией *3m* (т.е. три плоскости *m* проходят вдоль связей N–O). Хотя для метастабильной фазы нитрата калия **[K]17-III** ранее было проведено только рентгенодифракционное исследование стандартного разрешения [404], его данных уже оказывается достаточно, чтобы реконструировать распределение ЭП в этой модификации при помощи библиотеки «инвариомов» (Рис. 60).
Описание ЭП ионов щелочных металлов (натрия и калия), не имеющих валентных электронов, сферическими «инвариомами» еще более оправдано, чем в случае «точечного» хлорид-аниона, а предложенная нами модификация процедуры расчета «инвариомов» [365] сделала возможным создание их симметрийно-скорректированных вариантов с учетом разной симметрии позиции (32, m и 3m), занимаемой нитрат-анионом в кристаллах солей [Na]17, [K]17 и [K]17-III.



Рис. 60. Общий вид метастабильной модификации нитрата калия [K]17-III (слева; р = 80%) согласно данным [404] и распределение деформационной ЭП в плоскости нитрат-аниона ПО результатам мультипольного уточнения факторов кристалла (в центре) и теоретических структурных для при использовании симметрийно-скорректированных «инвариомов» (справа). Нитратанион в кристалле занимает частное положение – с симметрией 3m [366].

Во всех трех случаях использование таких «инвариомов» позволяет воспроизвести основные особенности распределения ЭП, полученного из мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных (для солей [Na]17 и [K]17) или ввиду их недоступности для метастабильной модификации нитрата калия [K]17-III – теоретических структурных факторов для кристалла, в нитрат-анионе (Рис. 60, Рис. 61). Они, например, включают максимумы на ковалентных связях и у атомов кислорода, отвечающие их двум

НЭП. Стоит, однако, отметить, что в случае «инвариома» с симметрией 3m (Рис. 60) помимо изменения степени накопления ЭП в этих максимумах наблюдается их «сжатие» вдоль связей N-O. Тем не менее, по различным критериям качества уточнения (R-факторам, значениям остаточной ЭП, топологическим параметрам связей [5] и проч.) соответствующий набор мультипольных параметров лучше всего описывал молекулярные структурные факторы для нитрат-аниона, помещенного позицию *3m* тригональной элементарной ячейке В В С пространственной группой Р 31т.



Рис. 61. Распределение деформационной ЭП в плоскости нитрат-аниона в кристаллах солей **[Na]17** (сверху) и **[K]17** (снизу) по результатам мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных (слева) и теоретических мультипольных параметров для кристаллов (в центре) и при использовании симметрийно-скорректированных [365] «инвариомов» (справа) [366].

При сравнении трех разных вариантов распределения ЭП в кристаллах солей [Na]17, [K]17 и [K]17-III (Таблица 31) изменение топологических параметров в

КТ(3,-1) [5] ковалентных связей N-O заметно выходит за рамки стандартных отклонений величины ЭП и ее Лапласиана (0.1 eÅ⁻³ и 3 – 4 eÅ⁻⁵ [211; 212]), наблюдаемых условий при изменении проведения прецизионного рентгенодифракционного эксперимента для одного химического соединения. Так, значение Лапласиана варьируется на 9 еÅ⁻⁵ и практически меняет знак с отрицательного на положительный, что характерно для полярных связей [42], однако в данном случае проявляется только в ЭП из мультипольного уточнения теоретических структурных факторов. Различие между солями заметно ниже (до eÅ⁻⁵). 5.6 причем оно наблюдается при использовании симметрийноскорректированных [365] «инвариомов». Поскольку при их расчете влияние кристаллического окружения не учитывается, последнее можно связать с проблемами ЭП универсального описания «инвариомами» ДЛЯ ионов, расположенных на разных элементах симметрии.

Таблица 31. Длины и топологические параметры связей N–O в соответствующих KT(3,-1) в распределении ЭП в кристаллах солей [Na]17, [K]17 и [K]17-III, полученном при уточнении прецизионных рентгенодифракционных данных / теоретических структурных факторов / при использовании симметрийноскорректированных [365] «инвариомов».

| | d, Å | $\rho(\mathbf{r}), e \mathrm{\AA}^{-3}$ | $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e \mathrm{\AA}^{-5}$ | |
|-----------|-----------|---|--|--|
| | | [Na]17 | | |
| N(1)–O(1) | 1.2495(2) | 3.02 / 2.84 / 3.17 | -2.97 / -0.83 / -9.56 | |
| | | [K]17 | | |
| N(1)–O(1) | 1.2540(4) | 3.11 / 2.83 / 3.08 | -4.95 / -0.17 / -6.86 | |
| N(1)–O(2) | 1.2530(6) | 3.10 / 2.84 / 3.05 | -3.67 / -0.33 / -3.92 | |
| [K]17-III | | | | |
| N(1)–O(1) | 1.253(2) | -/3.00/3.12 | - / -2.9 / -8.05 | |

Тем не менее, эти «инвариомы» позволяют выявить все межмолекулярные взаимодействия [5] в кристаллах солей 17 (Таблица 32, Таблица 33), как и в рассмотренных выше солях гуанидиния 16. При этом максимальное отклонение энергии (даже меньше 1 ккал/моль) от оцененного на основе распределения ЭП из мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных (для солей [Na]17 и [K]17) или теоретических структурных факторов (для метастабильной модификации нитрата калия [K]17-III) также наблюдается для самого прочного взаимодействия – связи Na–O в кристалле нитрата натрия [Na]17 (с энергией 5 ккал/моль) с ионом щелочного металла (Таблица 32, Таблица 33), описание которого «инвариомами» не выходит за рамки модели сферического атома. Аналогичная ситуация наблюдалась и при использовании корреляции с величиной g(r) в KT(3,–1) [213] для оценки энергии этих взаимодействий, которые во всех трех случаях совпадали.

С другой стороны, соответствующие значения для связей К–О в обеих модификациях нитрата калия **[K]17** не различались. Энергия более слабых взаимодействий между нитрат-анионами (Рис. 60, Рис. 61), которых заметно меньше, чем в кальците и арагоните (несмотря на заряд аниона, который в два раза ниже, и, соответственно, формальное уменьшение электростатического отталкивания), также совпадала. При этом суммарная энергия К–О связей и анион-анионных взаимодействий, приходящаяся на одну формульную единицу KNO₃ (24 против 23 ккал/моль и 10 против 3 ккал/моль), в метастабильной модификации нитрата калия **[K]17-III** оказывается больше (**Таблица 32, Таблица 33**), что, однако, согласуется с ее большей плотностью (2.233 при 123 К против 2.175 г/см³ при 120 К для соли **[K]17**).

Таблица 32. Топологические параметры межмолекулярных взаимодействий в КТ(3,-1) в распределении ЭП в кристаллах солей [Na]17 и [K]17 по результатам мультипольного уточнения рентгенодифракционных данных и при использовании симметрийно-скорректированных [365] «инвариомов» (в скобках).

| [Na]17 Na(1)-O(1) [6] 0.12 2.41 0.0148 0.0051 5 (4) (0.09) (2.52) (0.0130) (0.0065) | |
|--|--|
| Na(1)-O(1) [6] 0.12 2.41 0.0148 0.0051 5 (4) (0.09) (2.52) (0.0130) (0.0065) | |
| (0.09) (2.52) (0.0130) (0.0065) | |
| | |
| O(1)O(1')[2] 0.05 0.56 0.0035 0.0012 1(1) | |
| (0.03) (0.58) (0.0028) (0.0016) | |
| [K]17 | |
| K(1)-O(1) [2] 0.08 1.36 0.0079 0.0031 2 (2) | |
| (0.07) (1.46) (0.0080) (0.0036) | |
| K(1)-O(1A) [2] 0.08 1.42 0.0084 0.0032 3 (3) | |
| (0.07) (1.44) (0.0080) (0.0035) | |
| K(1)-O(2B) [1] 0.08 1.43 0.0085 0.0032 3 (3) | |
| (0.08) (1.51) (0.0085) (0.0036) | |
| K(1)-O(1C) [2] 0.08 1.41 0.0082 0.0032 3 (3) | |
| (0.07) (1.51) (0.0083) (0.0037) | |
| K(1)-O(2C) [2] 0.07 1.29 0.0075 0.0030 2 (2) | |
| (0.07) (1.40) (0.0076) (0.0034) | |
| O(1)O(1A) [1] 0.03 0.39 0.0021 0.0010 1 (1) | |
| (0.02) (0.41) (0.0018) (0.0012) | |
| N(1)N(1B) [2] 0.04 0.56 0.0032 0.0013 1 (1) | |
| (0.05) (0.44) (0.0036) (0.0015) | |

*) в квадратных скобках указано число взаимодействий данного типа, приходящееся на формульную единицу MNO₃.

Таблица 33. Топологические параметры межмолекулярных взаимодействий в КТ(3,-1) в распределении ЭП в кристалле метастабильной модификации нитрата калия **[K]17-III** по результатам мультипольного уточнения теоретических структурных факторов и при использовании симметрийно-скорректированных [365] «инвариомов» (в скобках).

| Взаимодействие | $\rho(\mathbf{r}), e^{A^{-3}}$ | $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e \mathrm{\AA}^{-5}$ | -v(r), a.e. | $h_e(\mathbf{r})$, a.e. | E _{int} , ккал/моль |
|----------------|--------------------------------|--|----------------------|--------------------------|------------------------------|
| K(1)-O(1) [6] | 0.08 | 1.60 | 0.0093 | 0.0037 | 3 (3) |
| | (0.08) | (1.57) | (0.0090) | (0.0036) | |
| K(1)-O(1A) [3] | 0.08 | 1.48 | 0.0083 | 0.0036 | 2 (2) |
| | (0.06) | (1.28) | (0.0067) | (0.0033) | |
| O(1)O(1') [2] | 0.03 | 0.37 | 0.0018 | 0.0010 | < 1 (< 1) |
| | (0.02) | (0.36) | (0.0016) | (0.0010) | |
| O(1)O(1'') [4] | 0.02 | 0.36 | 0.0017 | 0.0010 | < 1 (< 1) |
| | (0.02) | (0.30) | (0.0013) | (0.0009) | |
| K(1)N(1) [1] | 0.02 | 0.12 | 0.0005 | 0.0004 | < 1 (< 1) |
| | (0.02) | (0.15) | (0.0006) | (0.0005) | |
| | arobray | | | олейстрий | |

*⁷ в квадратных скобках указано число взаимодействий данного типа, приходящееся на формульную единицу MNO₃.

Примечательно, что в разных вариантах распределения ЭП, полученного при уточнении теоретических структурных факторов или непосредственно из квантовохимических расчетов кристалла соли **[K]17-III** или при помощи симметрийно-скорректированных [365] «инвариомов», всегда присутствует [5] чрезвычайно слабое К...N взаимодействие (с энергией меньше 1 ккал/моль). Оно удерживает нитрат-анион рядом с одним из катионов металла и может, таким образом, вносить вклад в сегнетоэлектрическое поведение метастабильной модификации нитрата калия **[K]17-III**, связанное со смещением нитрат-аниона вдоль линии К...N...К (К...N 3.846(2) и 4.980(2) Å) [404]. Следовательно, предложенная нами модификация «инвариомов» [365] с учетом симметрии

позволяет извлекать такую же информацию обо всех позиции атомов межмолекулярных взаимодействиях (в том числе включая необычный К... N контакт в метастабильной фазе нитрата калия [K]17-III) в высокосимметричных кристаллах неорганических солей, как квантовохимические расчеты периодических систем или прецизионные рентгенодифракционные эксперименты, проведение которых не всегда возможно. Хотя это предполагает расчет изолированного иона в каждом конкретном случае, некоторые из элементов симметрии в кристаллах встречаются чаще, чем другие [406], поэтому библиотека необходимых симметрийно-скорректированых [365] «инвариомов» может быть создана за разумное время.

Глава 7. Ионные жидкости

Распространение концепции «инвариомов» на широкий круг кристаллических материалов, имеющих разную природу (в том числе органические и неорганические соли) и образованных межмолекулярными взаимодействиями различных типов (в том числе очень слабыми или даже противоречащими классической «химической логике»), позволило нам впервые проанализировать распределение ЭП на основе рентгенодифракционных данных для практическиважного класса соединений, для которых подобные исследования традиционно считались недоступными, а именно – для ионных жидкостей.

Ионные жидкости (ИЖ) [407] представляют собой органические соли с температурой плавления меньше 100°С, в идеальном случае – жидкие при комнатной температуре [408]. Как правило, это соли алкильного производного аммония, имидазолия или пирролидиния со слабо координирующим анионом (галогенид-, тетрафторборат-, трифлат- и т.п.) [409]. Из них ИЖ на основе 1,3-дизамещенных имидазолов наиболее изучены [410].

Широкий спектр свойств ИЖ (низкая летучесть, высокая термическая и химическая стабильность, высокая плотность, проводимость и др.) и связанные с ними применения (в качестве нелетучих растворителей, сред для химических материалов) [411: 412] реакций И новых полностью определяются супрамолекулярной организацией ИЖ [409; 412]: водородными связями [413], которые объединяют ионы в устойчивые ассоциаты, сохраняющиеся в кристалле, в жидком состоянии, в растворе и даже в газовой фазе [414], и взаимодействиями между катионами [415], ответственными за жидкокристаллическое поведение ИЖ [416]. Последние, длинными алкильными заместителями например, c используются в качестве анизотропных проводников, электролитов в солнечных элементах и организованных реакционных сред [417]. Соответственно, выбор правильной комбинации катиона позволяет получать ИЖ, И аниона адаптированную к конкретным применениям [418] в органическом синтезе, катализе, бионауках, нанотехнологиях и проч.

Однако изучение супрамолекулярной организации ИЖ не выходило за рамки анализа межатомных расстояний и взаимного расположения молекул в кристалле по данным рентгеновской дифракции. Единственным известным исключением является исследование экспериментального распределения ЭП для метилсульфата 1,3-диметилимидазолия [419], который позволил авторам перенести существующие представления о переносе заряда между ионами [343], вызванном водородными связями, на ИЖ. Это обусловлено, главным образом, трудностями получения кристаллов хорошего качества и без разупорядочения [420], особенно при наличии в ИЖ конформационно-подвижных алкильных фрагментов, в связи с чем для выявления корреляций их структуры со свойствами иногда используется анализ ЭП, рассчитанной методами квантовой химии (см. [421] и ссылки там).

библиотеки Возможность использования «инвариомов» В качестве альтернативы экспериментальным исследованиям ЭП, практически недоступным в случае ИЖ, нами впервые обнаружена [422] на примере хлорида 1-бутил-2,3диметилимидазолия 18[Cl] (Рис. 62) [423]. Для указанной ИЖ (T_{пл} = 96.8°C $\{P2_1/n, R1 = 0.0360, Z' = 1\}$ нам удалось [424]получить массив рентгенодифракционных данных достаточно высокого разрешения ($\theta = 100^{\circ}$) при температуре 150 К, выше которой структура соли **18[Cl]** является упорядоченной. Хотя качество полученных таким образом данных формально позволяет уточнить заселенности мультиполей, но не исключает появления «артефактов» В экспериментальном распределении ЭП, для проверки надежности предоставляемой ими информации о межмолекулярных взаимодействиях в кристалле соли 18[Cl] мы также проанализировали ЭП непосредственно из квантовохимического расчета кристалла.



Рис. 62. Общий вид соли **18[Cl]** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний (p = 50%), иллюстрирующий образование самой прочной водородной связи C–H...Cl [422].

По результатам мультипольного уточнения рентгенодифракционных данных и квантовохимического расчета кристалла соли **18**[Cl] ионы связаны друг с другом слабыми водородными связями [413] (С...Cl 3.4901(7) – 3.8793(7) Å, CHCl 149(1) – 171(1)°), характерными для ИЖ [421]. Самые прочные из них (**Таблица 34**) образованы наиболее «кислыми» атомами водорода, которые в случае имидазолия, замещенного у атома углерода C(2), находятся в положениях 4 и 5 (Рис. 62). Кроме того, катионы взаимодействуют друг с другом с образованием C–H... π и множества H...H контактов, а также необычного стекингдимера (С...N 3.3491(7) Å), часто встречающегося в солях 1,3-дизамещенного имидазолия (Рис. 63) [414] с короткими алкильными заместителями (n = 1–2) и редко – с длинными (n = 12 – 16) [415].



Рис. 63. Фрагмент кристаллической упаковки соли **18[Cl]**, иллюстрирующий образование катионами стекинг-димера (сверху слева), его проекция на плоскость имидазолиевого цикла (сверху справа), и соответствующий молекулярный граф [5] (снизу; КТ(3,-1) и связевые пути изображены оранжевыми сферами и зелеными линиями) [422].

Несмотря на то, что концепция «инвариомов» не учитывает перенос заряда и деформацию ЭП хлорид-аниона под действием кристаллического окружения (Рис. 64), соответствующее распределение ЭП в кристалле соли **18**[Cl] неплохо описывает параметры всех межмолекулярных взаимодействий (**Таблица 34**). Хотя значения ЭП и ее Лапласиана в их KT(3,–1) изменяются на 0.04 еÅ⁻³ и 0.12 еÅ⁻⁵, что выходит за пределы стандартных отклонений этих параметров для водородных связей в кристаллах одного и того же химического соединения (0.02 еÅ⁻³ и 0.1 еÅ⁻⁵ [211]), а различие в энергии более прочных водородных связей составляет 1 ккал/моль, это обусловлено, в первую очередь, недостаточно высоким разрешением рентгенодифракционных данных (d > 0.46 Å).



Рис. 64. Распределение деформационной ЭП в кристалле соли **18[Cl]** по результатам мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных (сверху) и при использовании «инвариомов» (снизу) [422].

Таблица 34. Топологические параметры водородных связей С–Н...Сl в КТ(3,–1) в распределении ЭП по результатам мультипольного уточнения рентгенодифракционных данных и при использовании «инвариомов» (в скобках), а также квантовохимического расчета (выделено курсивом) кристалла соли **18[Cl]**.

| Взаимодействие | $\rho(\mathbf{r}), e^{\text{Å}^{-3}}$ | $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e \text{Å}^{-5}$ | -v(r), a.e. | $h_e(\mathbf{r})$, a.e. | E _{int} , ккал/моль |
|----------------|---------------------------------------|--|----------------------|--------------------------|------------------------------|
| Cl(1)H(4) | 0.07 | 0.94 (1.13) | 0.0062 | 0.0018 | 2 (3) 3 |
| | (0.10) | 1.03 | (0.0093) | (0.0012) | |
| | 0.11 | | 0.0096 | 0.0005 | |
| Cl(1)H(5) | 0.09 | 1.11 (1.23) | 0.0081 | 0.0017 | 3 (4) 4 |
| | (0.12) | 1.19 | (0.0114) | (0.0007) | |
| | 0.13 | | 0.0121 | 0.0009 | |
| Cl(1)H(11B) | 0.05 | 0.56 (0.82) | 0.0038 | 0.0010 | 1 (2) 2 |
| | (0.07) | 0.71 | (0.0056) | (0.0015) | |
| | 0.08 | | 0.0060 | 0.0007 | |
| Cl(1)H(10B) | 0.05 | 0.84 (0.83) | 0.0046 | 0.0020 | 1 (2) 2 |
| | (0.07) | 0.74 | (0.0056) | (0.0015) | |
| | 0.08 | | 0.0062 | 0.0007 | |
| Cl(1)H(9C) | 0.04 | 0.47 (0.58) | 0.0029 | 0.0010 | 1 (1) 1 |
| | (0.05) | 0.59 | (0.0037) | (0.0014) | |
| | 0.06 | | 0.0045 | 0.0008 | |
| Cl(1)H(10C) | 0.04 | 0.66 (0.68) | 0.0033 | 0.0018 | 1 (1) 1 |
| | (0.06) | 0.60 | (0.0044) | (0.0013) | |
| | 0.07 | | 0.0047 | 0.0008 | |
| Cl(1)H(11A) | 0.02 | 0.66 (0.59) | 0.0027 | 0.0021 | 1 (1) <i>1</i> |
| | (0.06) | 0.64 | (0.0045) | (0.0013) | |
| | 0.07 | | 0.0052 | 0.0007 | |
| Cl(1)H(9A) | 0.01 | 0.17 (0.22) | 0.0007 | 0.0006 | < 1 (< 1) < 1 |
| | (0.02) | 0.22 | (0.0011) | (0.0014) | |
| | 0.02 | | 0.0013 | 0.0006 | |
| Cl(1)H(7A) | 0.02 | 0.25 (0.27) | 0.0011 | 0.0008 | < 1 (< 1) < 1 |
| | (0.02) | 0.26 | (0.0014) | (0.0006) | |
| | 0.03 | | 0.0015 | 0.0006 | |
| Cl(1)H(9B) | 0.02 | 0.27 (0.29) | 0.0013 | 0.0007 | < 1 (< 1) < 1 |
| | (0.02) | 0.29 | (0.0014) | (0.0007) | |
| | 0.03 | | 0.0016 | 0.0007 | |
| Cl(1)H(6A) | 0.02 | 0.34 (0.36) | 0.0019 | 0.0010 | < 1 (< 1) < 1 |
| | (0.03) | 0.37 | (0.0050) | (0.0008) | |
| | 0.04 | | 0.0020 | 0.0008 | |

Действительно, значения ЭП и ее Лапласиана в соответствующих KT(3,-1) в теоретическом распределении ЭП (непосредственно из квантовохимического расчета кристалла) и полученном при помощи «инвариомов» различаются лишь на 0.01 еÅ⁻³ и 0.11 еÅ⁻⁵, а энергии этих взаимодействий совпадают (**Таблица 34**).

Стоит отметить, что используемый подход к оценке энергии взаимодействия на основе плотности потенциальной [93; 94; 95] (или кинетической [91]) энергии в KT(3,-1) является более чем обоснованным в случае водородных связей между ионами, выделенных в отдельный класс «дважды ионных» водородных связей (*doubly-ionic H-bonds* в англоязычной литературе) [421]. Как было показано [421], для оценки их энергии не следует применять стандартный подход квантовой химии, основанный на разности в энергий изолированных димера и мономера, как и в случае взаимодействий между одноименно-заряженными частицами [298], которым он приписывает исключительно дестабилизирующий характер [425]. Согласно такой оценке энергия водородных связей С–Н…Сl в кристалле **16[Cl]** достигает 4 ккал/моль (для водородной связи, показанной на Рис. 63, по данным квантовохимического расчета кристалла), что незначительно превышает энергии индивидуальных С–Н… π , Н…Н и π … π взаимодействий между катионами (до 1 ккал/моль); например, энергия образования стекинг-димера составляет 2 ккал/моль (Puc. 63).

связей, Суммарные энергии водородных оцененные на основе экспериментального (11 ккал/моль) И теоретического (17) ккал/моль) распределения ЭП в кристалле соли 18[Cl], хорошо соотносятся с величиной переноса заряда в 0.14 и 0.22 е (Таблица 35), как и относительные значения, полученные при помощи корреляции с величиной $g(\mathbf{r})$ в KT(3,-1) [213] (13 и 20) ккал/моль). При этом из трех вариантов распределения ЭП: полученного после мультипольного уточнения рентгенодифракционных данных, из квантовой химии или при использовании библиотеки «инвариомов» – именно «инвариомы» приводят к энергии всех межмолекулярных взаимодействий (25 ккал/моль), наиболее близкой к энергии кристаллической упаковки, рассчитанной методом атом-атомных потенциалов Гавеццотти [374; 375] (23 ккал/моль). Из всех приведенных значений также следует (**Таблица 35**), что основной вклад в формирование кристалла соли **18**[**C**I] вносят С–Н...СІ водородные связи, что согласуется с описанием супрамолекулярной организации ИЖ как «водородносвязанных супермолекул» [426]. Однако многочисленные взаимодействия между катионами, которые не намного слабее (в первую очередь – Н...Н контакты, образование которых особенно характерно для соединений с длинными алкильными фрагментами [427]), также играют важную роль в формировании кристаллов ИЖ.

Таблица 35. Заряд катиона (e)* и энергии образуемых им взаимодействий (ккал/моль) по результатам мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных, при использовании «инвариомов» и по данным квантовохимического расчета кристалла соли **18**[**Cl**].

| | Мультипольное | | Расчет |
|-----------------------|---------------|-------------|-----------|
| | уточнение | «инвариомы» | кристалла |
| Заряд катиона | +0.86 | +1.01 | +0.78 |
| Водородные связи | 11 | 16 | 17 |
| Другие взаимодействия | 8 | 9 | 10 |
| Все взаимодействия | 19 | 25 | 27 |

*) «ошибка» в определении заряда в результате численного интегрирования по атомному бассейну [5] не превышала 0.01 е во всех случаях.

Для обнаружения и описания всех таких взаимодействий использование библиотеки «инвариомов» оказывается даже предпочтительнее, чем стандартное мультипольное уточнение рентгенодифракционных данных, высокого качества которых невозможно добиться для легкоплавких и длинноцепочечных ИЖ (зачастую ввиду отсутствия для них монокристаллов [420]). В сочетании с доступностью и легкостью получения «инвариомов» для любых возможных вариантов химического окружения, встречающихся в ИЖ, это открывает новые перспективы в анализе супрамолекулярной организации ИЖ и связанных с ней макроскопических свойств [409; 412].

Именно с помощью библиотеки «инвариомов» нами впервые проведен систематический анализ ЭП в кристаллах широкого ряда родственных соединений – ионных жидкостей на основе 1-алкил–3-метилимидазолия [C_nmim]X. Это, в частности, позволило нам предложить новый и простой в использовании подход к объяснению и предсказанию температуры плавления ИЖ, а также устойчивости и возможности образования ими жидкокристаллической фазы [428].

Хорошо известно [416], что ИЖ на основе 1-алкил-3-метилимидазолия [C_nmim]Х при наличии в них достаточно длинной n-алкильной цепи, содержащей по крайней мере 12 атомов углерода [429] (за единственным исключением $[C_{10}mim](FH)_2F$ [430]), могут образовывать термотропные жидкокристаллические (ЖК) фазы, являющиеся одновременно жидкими анизотропными И В определенном диапазоне температур. В этом случае к температуре плавления T_m, при которой кристалл переходит в ЖК фазу, добавляется еще и температура осветления T_c, при которой ЖК фаза переходит в изотропную жидкость. Образование ЖК фазы такими ионными жидкостями, которые еще выделяют в жидких кристаллов» (ionic liquid crystals отдельный класс «ионных В англоязычной литературе [416]), обусловлено микросегрегацией полярных и неполярных доменов (Рис. 65): имидазолиевых фрагментов катиона с анионами и алкильных групп соответственно. Длина алкильной цепи практически не влияет на температуру плавления T_m (в отличие от жидких кристаллов нейтральных соединений [431]), но сильно меняет температуру осветления T_c: чем больше атомов углерода в алкильной группе C_nmim, тем больше температурный диапазон между плавлением и осветлением ИЖ (ΔT) и, следовательно, стабильность ЖК фазы. Однако ее минимальная длина, необходимая для появления ЖК фазы, полностью определяется природой аниона: чем анион больше, тем длиннее должна быть соответствующая алкильная группа катиона. Например, соль [C_nmim]BF₄ с 12 атомами углерода уже способна образовывать ЖК фазу, а

 $[C_n mim] PF_6$ необходимо n не менее 14. Стоит отметить, что подобная ситуация наблюдалась не только для солей имидазолия [432; 433], но и для солей других менее изученных N-гетероциклов [434; 435; 436; 437; 438]. Таким образом, рациональный выбор аниона, учитывающий его размер, позволит управлять фазовым поведением этих ИЖ.



Рис. 65. Фрагменты кристаллической упаковки ИЖ [C₁₄mim]ClO₄ (сверху) и [C₁₄mim]CF₃SO₃ (снизу), иллюстрирующие их слоистую структуру с чередующимися гидрофильными и гидрофобными областями [428].

Существующие на данный момент подходы [439] к предсказанию температуры плавления [440] и других свойств ИЖ [441; 442; 443; 444] используют молекулярные объемы, которые можно получить делением объема элементарной ячейки по данным рентгеноструктурного анализа на число молекул

в ней при отсутствии в кристалле ИЖ молекул растворителя, например, воды [416]. Для оценки размера индивидуальных ионов мы впервые предложили объемы, использовать ИХ получаемые из топологического [5] анализа экспериментального распределения ЭП. К сожалению, низкое разрешение и общее качество рентгенодифракционных данных для ИЖ [420], содержащих конформационно-гибкий алкильный фрагмент и характеризующихся наличием только слабых взаимодействий между ионами, делает их непригодными для мультипольного уточнения. В качестве решения этой проблемы мы предложили использовать библиотеку «инвариомов», которая позволила нам проанализировать экспериментальное распределение ЭП в кристаллах 10 ИЖ (Схема 3) на основе 1-алкил-3-метилимидазолия [C₁₄mim]X с различными анионами; бромид получен в виде кристаллогидрата с одной молекулой воды в элементарной ячейке.

$$\underset{\mathsf{H}_3\mathsf{C}}{\overset{\mathsf{N}}{\underset{\mathsf{N}_{\mathsf{C}_{14}}\mathsf{H}_{29}}{\overset{\mathsf{C}}{\underset{\mathsf{N}_{\mathsf{C}_{14}}}}}} \mathbf{x}^{\mathsf{C}}$$

| x⊖ | Br [⊖] | NO_3^{\ominus} | BF_4^{\ominus} | CIO_4^{\ominus} | N(CN)2 DCA |
|-----------------------------------|---------------------|------------------|-----------------------------|--|---|
| τ _m (°C) | 58.9 | 59.7 | 50.8 | 54.8 | 65.2 |
| Τ _c (°C) | 183.9 | 135.1 | 117.9 | 110.8 | - |
| V_{an} ($\overset{o}{A}^{3}$) | 42.0 | 58.6 | 68.9 | 77.1 | 79.0 |
| x⊖ | CF₃COO [⊖] | PF_6^{Θ} | $CF_3SO_3^{\ominus}$ OTf | $ \operatorname{CF_3SO_2NCN}^{\ominus} $ TFSAM | $N(SO_2CF_3)_2^{\ominus}$ NTf ₂ |
| 7 _m (°C) | 61.5 | 67.1 | 58.0 | 47.9 | 41.1 |
| 7 _c (°C) | - | 72.3 | - | - | - |
| V _{an} (Å ³) | 93.3 | 95.5 | 111.8 | 146.1 | 208.3 |

Схема 3. Соли [C_{14} mim]X и их температуры плавления T_m и осветления T_c (по данным ДСК) и объемы анионов V_{an} (по данным анализа распределения ЭП, полученного с помощью «инвариомов», в кристалле) [428].

Стоит отметить, что для половины из них наблюдалось образование ЖК фазы (Рис. 66). Хотя такие соли (за исключением [C₁₄mim]PF₆) являются жидкими при температурах, превышающих граничное значение для ИЖ (100°С), их рассматривают как подкласс ИЖ [445]. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и поляризационной оптической микроскопии образуемые солями [C₁₄mim]X ЖК фазы относятся к одному типу (смектики A), для которого характерна двухслойная структура [446] с чередующимися гидрофильными и гидрофобными областями, наклоненными друг относительно друга [416] (Рис. 65 сверху). Хотя указанная микросегрегация сохраняется и в кристаллах других солей (например, с трифлат-анионом; Рис. 65 снизу), при нагревании они переходят непосредственно в изотропную жидкость. При этом как их температура плавления, так и стабильность ЖК фазы солей с бромид-, нитрат-, тетрафторборат-, перхлорат- и гексафторфосфат-анионами заметно отличается в зависимости от выбранного аниона (Схема 3). Так, температурный интервал ЖК фазы Δ T, характеризующий ее стабильность, изменяется от 5.2 до 125.0°С.



Рис. 66. Кривые ДСК для [C₁₄mim]ClO₄ (слева) и [C₁₄mim]CF₃SO₃ (справа; дополнительный небольшой пик связан с твердотельным превращением, связанным с изменениями в конформации алкильной цепи [432]), полученные со скоростью нагревания/охлаждения 20 °C мин⁻¹ [428].

Для синтезированных солей $[C_{14}mim]X$ (за восьми исключением [C₁₄mim]NO₃ $[C_{14}mim]BF_4)$ И нам удалось получить массивы рентгенодифракционных данных стандартного разрешения и, соответственно, провести топологический анализ [5] распределения ЭП, восстановленного из этих библиотеки данных использовании «инвариомов». при Сопоставление полученных таким образом объемов анионов с температурой плавления T_m для солей [C₁₄mim]X, не образующих ЖК фазу, позволило нам обнаружить линейную зависимость между этими двумя параметрами (Рис. 67): чем больше анион, тем ниже T_m . В эту тенденцию хорошо вписывается и анион $N(SO_2CF_3)_2^-$, который, как известно, дает необычно низкоплавкие ИЖ [447]. Такая линейная корреляция, повидимому, характерна для ИЖ с длинными алкильными фрагментами, ван-дерваальсовые взаимодействия между которыми являются основной движущей силой ионной агрегации [448].



Рис. 67. Зависимость температуры плавления для солей [C_{14} mim]X со Схемы 3 от объема аниона: X = N(CN)₂, CF₃COO, CF₃SO₃, CF₃SO₂NCN и N(SO₂CF₃)₂ [428].

Для солей [C₁₄mim]X, образующих ЖК фазу (Схема 3), аналогичная линейная зависимость наблюдалась между объемом аниона и температурой осветления T_c и, следовательно, температурным интервалом ЖК фазы ΔT (см. Рис. 69): чем больше анион, тем ниже T_c и ΔT . Она может быть вызвана тем, что анионы большего размера «расталкивают» имидазолиевые фрагменты соседних катионов, делая связывание между их алкильными цепями менее эффективным (Рис. 65). Это, в частности, согласуется с энергиями взаимодействий, оцененными из анализа распределения ЭП [93], полученного с помощью «инвариомов» для [C₁₄mim]Br, [C₁₄mim]ClO₄ и [C₁₄mim]PF₆ (**Таблица 36**).

Таблица 36. Энергии межмолекулярных взаимодействий (ккал/моль) в кристаллах солей [C₁₄mim]X (X = Br, ClO₄, PF₆) по результатам анализа распределения ЭП, полученного при использовании «инвариомов» на основе рентгенодифракционных данных стандартного разрешения.

| X = | Br | ClO ₄ * | PF_6 |
|--------------------------------|----|--------------------|--------|
| Катион-анионные взаимодействия | 12 | 19 | 23 |
| Взаимодействия алкил-алкил | 24 | 17 | 16 |
| Все взаимодействия** | 51 | 38 | 41 |

*) приведённое значение соответствует среднему для двух симметрическинезависимых формульных единиц;

**) суммарная энергия также включает в себя вклад катион-катионных взаимодействий, образованных имидазолиевыми фрагментами во всех солях, и взаимодействий с сольватной молекулой воды в кристалле бромида.

Так, суммарная энергия взаимодействий между алкильными группами в кристаллах солей [C₁₄mim]X (X = Br, ClO₄, PF₆) линейно падает с увеличением объема аниона (Рис. 68 сверху), что в свою очередь сопровождается уменьшением температурного интервала ЖК фазы. Переход к анионам еще большего размера (например, N(SO₂CF₃)₂⁻) приводит к ее исчезновению.



Рис. 68. Зависимость суммарной энергии взаимодействий между алкильными группами (сверху) и энергии катион-анионных взаимодействий (снизу) в кристаллах солей [C_{14} mim]X со Схемы 3 от объема аниона: X = Br, ClO₄ и PF₆ [428].

Интересно, что в случае катион-анионных взаимодействий в кристаллах наблюдается обратная зависимость (Рис. 68 снизу). Они, таким образом, помогают соответствующим солям плавиться [449], что отражает известную тенденцию катионов с более длинными алкильными группами к образованию высокоплавких ИЖ, которой противодействуют их полярные фрагменты [448]. При этом опять, как и в случае описанных выше в Главе 3 полиморфов парацетамола 7а и 7b (нейтрального органического соединения), карбоната кальция 8a и 8b (неорганической соли) и сольватоморфов 9a и 9b (органической соли), увеличение вклада катион-анионных водородных связей при переходе между указанными «ионными жидкими кристаллами» [С₁₄mim]Х сопровождается уменьшением вклада ван-дер-ваальсовых взаимодействий между алкильными группами (Таблица 36, Рис. 68). Это еще раз подтверждает вывод об общем тенденций, наблюдаемых супрамолекулярной организации характере В нейтральных соединений (т.е. истинных молекулярных кристаллов [307]) и солей.

Стоит отметить, что рентгенодифракционные данные были нами получены только для трех из пяти солей [C₁₄mim]X с ЖК фазой, что еще раз подчеркивает трудности, препятствующие проведению прецизионных исследований ИЖ. Однако нами было обнаружено, что наличие их массива в принципе не является условием получения распределения необходимым ЭП в кристалле при библиотеки «инвариомов». Для использовании ЭТОГО достаточно иметь информацию о параметрах элементарной ячейки и о координатах атомов в ней [207], которая доступна в Кембриджском банке структурных данных для огромного числа органических соединений, в том числе – содержащих ионы, традиционно встречающиеся в ИЖ. В частности, таким образом нам удалось оценить объемы двух оставшихся анионов изученного ряда – нитрата и тетрафторбората (из рентгенодифракционных данных для соли [C₂mim]NO₃ и $[C_2 mim]BF_4)$, а также бромид-аниона в безводной соли $[C_{14} mim]X$, ЖК фаза которой описана в литературе [446]. Полученные значения хорошо вписываются в обнаруженную зависимость температурного интервала ЖК фазы, образованной солями $[C_{14}mim]X$, от объема аниона (Рис. 69).



Рис. 69. Зависимость температурного интервала ЖК фазы для солей [C₁₄mim]X со Схемы 3 от объема аниона: X = Br (в гидрате и в безводной соли [446]), ClO₄, PF₆, NO₃ и BF₄ [428].

Аналогичным образом мы оценили и объемы катионов для солей $[C_n mim]ClO_4$ (n = 12, 14, 16; **Таблица 37** ниже), которые также коррелировали линейным образом со стабильностью их ЖК фазы (Рис. 70), однако в этом случае увеличение объема сопровождалось ростом ΔT . Поскольку указанные соли различаются только числом метиленовых групп, это позволяет использовать простую корреляционную схему (114+24×n) для быстрой оценки объема любого катиона общей формулы C_n mim.



Рис. 70. Зависимость температурного интервала ЖК фазы для солей [C_n mim]ClO₄ (n = 12, 14, 16) от объема катиона [428].

С учетом того, что стабильность ЖК фазы уменьшалась как при уменьшении объема катиона (Рис. 70), так и при увеличении объема аниона (Рис. 69) вплоть до ее исчезновения, нами было впервые предположено, что соотношение между этими объемами можно использовать для предсказания возможности образования ЖК фазы солями 1-алкил–3-метилимидазолия. На основе полученных нами данных для серии солей [C₁₄mim]X и всех ранее описанных солей общей формулы [C_nmim]X [430; 450; 451; 452; 453] впервые обнаружено, что объем аниона линейно коррелирует с объемом катиона (Рис. 71), содержащего минимальное число метиленовых групп, необходимых для проявления ионной жидкостью ЖК свойств (**Таблица 37**).

Таблица 37. Объемы ионов (Å³) для солей [C_nmim]X с минимальным числом атомов углерода (n) в алкильной цепи, при котором возможно появление ЖК фазы.

| Соль* | Объем аниона** | Объем катиона** |
|--|----------------|-----------------|
| [C ₁₀ mim](FH) ₂ F [430] | 52.9 | 354 |
| [C ₁₂ mim]NO ₃ (наши данные) | 58.6 | 402 |
| [C ₁₂ mim]BF ₄ [451] | 68.9 | 402 |
| [C ₁₂ mim]ClO ₄ (наши данные) | 77.1 | 402 |
| [C ₁₄ mim]PF ₆ [453] | 95.5 | 450 |
| [C ₁₆ mim]OTf [450] | 111.8 | 498 |
| [C ₁₈ mim]N(SO ₂ F) ₂ [452] | 131.0 | 546 |
| [C ₁₈ mim]CF ₃ SO ₂ NCN (наши данные) | 146.1 | 546 |
| [C ₂₂ mim]NTf ₂ [452] | 208.3 | 642 |

*) информация о существовании ЖК фазы взята из оригинальных работ, если не указано обратное;

**) объемы анионов (FH)₂F⁻, NO₃⁻, N(SO₂F)₂⁻ и катионов $[C_{12}mim]^+$, $[C_{16}mim]^+$ оценены из анализа распределения ЭП [5], полученного при помощи «инвариомов» на основе параметров элементарной ячейки и координат атомов, доступных в Кембриджской базе структурных данных для солей, содержащих соответствующие ионы (коды GIPGOB01, KUCPED, ZOLVAZ, QATNIJ, SOXGOC01).

На указанную прямую (зеленые точки на Рис. 71) попадают, в частности, соли с анионами BF_4^- , PF_6^- и $CF_3SO_3^-$, для которых n должно быть по меньшей мере 12 [451], 14 [453] и 16 [450] соответственно, а также соль $[C_{10}mim](FH)_2F$ [430] (единственный пример ионных жидких кристаллов с n = 10), $[C_{18}mim]N(SO_2F)_2$ и $[C_{22}mim]N(SO_2CF_3)_2$, для которой лишь недавно удалось наблюдать (метастабильную) ЖК фазу [452]. Таким образом, ниже этой линии находятся соли, которые содержат либо слишком большие анионы (например, $N(SO_2CF_3)_2^{-})$, либо недостаточно большие катионы (например, с додецильной группой) и поэтому не способны образовывать ЖК фазу ни в каком интервале температур. Выше этой линии находятся соли, в которых длины алкильного фрагмента в катионе оказывается достаточно, чтобы связывание между ними было способно скомпенсировать дестабилизирующее влияние объемных анионов, расталкивающих соседние катионы и препятствующих необходимой для ЖК микросегрегации (Рис. 65). Например, все соли [C_nmim]BF₄ с n < 12 оказываются ниже линии (нет ЖК фазы), а с n = 12, 13, 14 и т.д. – над ней (есть ЖК фаза) [451].



Рис. 71. Зависимость объема катиона V_{cat} от объема аниона V_{an} в кристаллах солей $[C_nmim]X$. Зелеными точками отмечены соли с минимальным числом атомов углерода (n) в алкильной цепи, необходимым для появления ЖК фазы (см. также Таблицу 24). Солям с ЖК фазой и не образующим ее солям соответствуют красные треугольники и черные квадраты [428].

Примечательно, что в литературе на тот момент отсутствовали данные о солях [C_nmim]X с плоским NO₃⁻ и асимметричным CF₃SO₂NCN⁻ анионами.

Однако обнаруженная нами корреляция позволила предсказать, что в этом случае образование ЖК фазы возможно только с катионами, содержащими не менее 12 и 18 атомов углерода в п-алкильной цепи соответственно. Действительно, результаты ДСК и поляризационной оптической микроскопии для впоследствии синтезированных солей [C₁₂mim]NO₃ и [C₁₈mim]CF₃SO₂NCN подтверждают существование у них ЖК фазы, которая имеет очень узкий температурный интервал (Рис. 72), поэтому ее можно легко пропустить. Последнее, однако, является общей тенденцией для всех солей, попадающих на линию минимального n (Рис. 71). Стоит отметить, что анализ объемов ионов в кристаллах указанных солей показывает, что добавление одной метиленовой группы CH₂ (с объемом 24 $Å^3$) к катиону компенсирует увеличение объема аниона на ~13 Å³. Соотношение этих объемов соответствует минимальной доле пространства [454], занимаемой катионом (0.64),которая близко воспроизводит минимальное значение коэффициента упаковки в стабильных кристаллах (0.65).



Рис. 72. Кривые ДСК для $[C_{12}mim]NO_3$, полученные со скоростью нагревания/охлаждения 20 °С мин⁻¹ и 2 °С мин⁻¹ (вставка).

Таким образом, при помощи обнаруженных нами корреляций даже не специалист в области прецизионных рентгеноструктурных исследований, зная объемы ионов, может предсказать температуру плавления ИЖ на основе 1алкил-3-метилимидазолия или температуру их осветления при наличии длинной n-алкильной группы, склонной к образованию ЖК фазы, что важно для любого их практического применения [411; 412; 416]. Например, для более низкоплавких ИЖ, которые можно использовать в качестве нелетучих растворителей, подходят более объемные анионы, такие как N(SO₂CF₃)₂⁻. Наоборот, для ИЖ с более стабильной ЖК фазой следует выбирать анионы меньшего размера, такие как Br⁻, или катионы с более длинной алкильной группой. Кроме того, соотношение объемов индивидуальных компонентов ИЖ, которые с помощью библиотеки «инвариомов» можно оценить для всех возможных ионов, встречающихся в описанных ранее солях, и собрать в одну базу данных, позволяет заранее предсказать, способна ли их комбинация образовывать ЖК фазу или нет. Соответствующая корреляция может быть перенесена и на другие менее изученные классы ИЖ с ЖК фазой [417; 434; 435; 436; 437; 438], что открывает широчайшие возможности для направленного дизайна новых материалов [417] – анизотропных проводников, электролитов в солнечных элементах на основе сенсибилизированных красок, упорядоченных растворителей или организованных реакционных сред для катализа и нанотехнологий.

Основные результаты и выводы

1. Анализ экспериментального распределения электронной плотности (ЭП), получаемого на основе рентгенодифракционных данных, В том числе традиционно используемых только для установления структуры соединений, предложен в качестве системного подхода для сопоставления вкладов различных типов межмолекулярных взаимодействий (включая слабые, наличие которых стандартных нельзя предсказать ИЛИ установить при помощи методов рентгеноструктурного анализа) и выявления их взаимосвязей с практическиважными характеристиками (физическими, оптическими, магнитными и другими) кристаллов различной химической природы.

2. Разработан новый способ определения относительной термодинамической устойчивости и/или энергии кристаллической решетки для разных кристаллических форм химического вещества молекулярной или ионной природы на основе экспериментального распределения ЭП из рентгенодифракционных данных, который позволил установить важную роль слабых межмолекулярных взаимодействий в определении плотности, в частности, для полиморфов социально-значимого жаропонижающего препарата «парацетамол» и карбоната кальция.

3. На примере серии нонагидратов трифлатов лантаноидов впервые обнаружено, что образование координированной молекулой воды межмолекулярных водородных связей, которое обычно рассматривается в качестве одного из путей уменьшения тушения люминесценции, при участии в них анионов может оказывать прямо противоположный эффект, препятствующий созданию эффективных люминесцентных материалов на основе комплексов лантаноидов.

4. Продемонстрирована принципиальная возможность использования распределения ЭП, получаемого в рентгенодифракционных экспериментах, в кристаллах магнитоактивных систем для обнаружения слабых межмолекулярных взаимодействий, которые характеризуют спин-спиновый обмен между

магнитными центрами и могут быть причиной поведения магнитных материалов, отличного от ожидаемого на основе стандартных данных рентгеноструктурного анализа.

5. Гибридный подход, позволяющий получать распределение ЭП В стандартных рентгенодифракционных экспериментах при использовании базы теоретических мультипольных параметров (описывающих деформацию атомов при образовании ими химических связей), адаптирован для анализа слабых взаимодействий в кристаллах органических соединений и их солей, органических радикалов и солей металлов. Это позволяет проводить систематический анализ межмолекулярных взаимодействий и обуславливаемых ими макроскопических экспериментального распределения ЭП свойств на основе для классов соединений, для которых такие исследования были ранее недоступны, или в рядах родственных соединений, необходимых для построения прогностических моделей и предсказания свойств новых молекулярных материалов.

6. Распространение этого подхода на широкий ряд солей 1-алкил-3метилимидазолия позволило разработать простой способ предсказания температуры плавления ионных жидкостей, возможности их существования в жидкокристаллической фазе и ее устойчивости, основанный на знании объемов ионов, образующих эти ионные жидкости. Сформулированы общие принципы получения новых перспективных ионных жидкостей и жидких кристаллов на их основе с заданными температурами плавления и интервалом существования жидкокристаллической фазы.

Экспериментальная часть

Рентгенодифракционные эксперименты проводили при низких температурах 100, 120 и 150 К (Таблица 38) с использованием приборного парка Лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН на автоматических 3-кружных дифрактометрах Bruker Smart 1000, Bruker Apex II и Bruker Apex II DUO, ССО детекторами оборудованных двумерными И низкотемпературными приставками Oxford Cryosystems (Cryostream и Cobra). В качестве источника рентгеновского излучения В прецизионных исследованиях использовали трубки с молибденовым рентгеновские анодом, при сборе а рентгенодифракционных данных стандартного разрешения для ионных жидкостей – с молибденовым (в случае солей $[C_{14}mim]X$, где $X = Br^{-}$, $N(CN)_{2}^{-}$, $CF_3SO_3^-$, N(CF_3SO_2)_2)^- и медным (в случае солей [C₁₄mim]X, где X = ClO_4^-, CF_3COO^- , PF_6^- , $CF_3SO_2NCN^-$) анодами. Выделение рабочей линии K_{α} с длинной λ (MoK_a) = 0.71073 Å Å $\lambda(CuK_{\alpha}) = 1.54178$ волны И соответственно осуществлялось с помощью графитового монохроматора.

Для проведения рентгенодифракционных исследований отбирались кристаллы, линейные размеры которых не превышали диаметр сечения первичного пучка рентгеновских лучей и составляли 0.25 – 0.4 мм. По возможности форму кристаллов выбирали близкой к изометричной. Предпочтение отдавали прозрачным образцам с хорошо выраженной огранкой без явных дефектов. Для отбора монокристаллических образцов использовали микроскоп.

Параметры элементарной ячейки определяли на основе отражений в области углов $2\theta = 4 - 60^{\circ}$, измеренных по трем сериям из 10 (на дифрактометрах Bruker Арех II и Bruker Apex II DUO) или 15 (на дифрактометре Bruker Smart 1000) фреймов с ω -сканированием (шаг $0.3 - 0.5^{\circ}$, время экспозиции 4 - 20 с) при углах 2θ , ϕ : -28° , 0° ; -28° , 90° и 28° , 0° . Окончательное уточнение параметров элементарной ячейки проводилось по более чем 999 отражениям с I > 6 σ (I).

Сбор рентгенодифракционных данных стандартного разрешения проводили на основе 3 последовательностей из 362 фреймов *w*-сканированием обратного 0.5°. B прецизионных рентгенодифракционных пространства С шагом экспериментах использовали 6 последовательностей из 606 фреймов (на дифрактометре Bruker Smart 1000) или 15-25 последовательностей из 362 фреймов (на дифрактометрах Bruker Apex II и Bruker Apex II DUO) при ω-сканировании 0.3 и 0.5° соответственно. обратного пространства с шагом Каждая последовательность включала три набора данных при значении угла 20 в 32°, 62° и 92°, что позволяло получить набор рентгенодифракционных данных с разрешением sin θ/λ до 1.22 Å⁻¹. Время экспозиции для отражений в области 2 θ < 60° составляло 4 – 15 секунд, а для высокоугловых отражений – 12 – 30 секунд в зависимости от исследуемого образца. Интегрирование интенсивностей и профильный анализ проводили с использованием процедуры, встроенной в программный комплекс SAINT [455]. Поглощение учитывалось полуэмпирически по эквивалентным отражениям согласно методике Р. Блессинга [456] в программе SADABS [455].

Обработку экспериментальных данных и расчеты по расшифровке и уточнению кристаллических структур проводили с использованием программного комплекса SHELXTL PLUS [457]. Все структуры расшифрованы прямым методом и уточнены в полноматричном анизотропном приближении для неводородных атомов. Все атомы водорода в прецизионных экспериментах выявлены из разностных рядов Фурье и уточнены в изотропном приближении, а в случае рентгенодифракционных данных стандартного разрешения, полученных для ионных жидкостей, их положения рассчитывали геометрически и уточняли с фиксированными тепловыми параметрами $B_{iso} = 1.2C_{iso}$ (для метильных групп $B_{iso} = 1.5C_{iso}$) в изотропном приближении. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения для изученных соединений представлены в **Таблице 38**; более детальную информацию о параметрах эксперимента можно найти в оригинальных статьях. Полные рентгенодифракционные данные данные доступны в

Кембрижском банке структурных данных: ССDС 737013 (для соединения 1), 794559 и 794560 (для соединения 2 при 100 К и при комнатной температуре), 813947 (для соединения 3), 764429 (для соединения 6), 754966 и 754967 (для полиморфов 7а и 7b), 852941 и 852942 (для кальцита и арагонита 8a и 8b), 784551-784553 (для комплексов 10), 998980 и 998981 (для соединения 13 без учета и с учетом двойникования), 658496 (для соединения 14), 1500661 (для соединения 15), 1044692 (для соли 16[Cl]), 1044693 (для соли 16[CO₃]), 1412428 (для соли 18[Cl]) и 1476299-1476306 (для солей [C_nmim]X) – или в базе структурных данных неорганических соединений: CSD 420244 (для соли 4), 422563 (для α модификации соединения 5), 426576 (для соединения 12), 432570 (для соли [Na]17) и 432571 (для соли [K]17]).

Мультипольное уточнение прецизионных рентгенодифракционных данных проводили в рамках стандартной мультипольной модели Хансена-Коппенса [11] с использованием программного комплекса XD [401]. Функция ЭП каждого псевдоатома (см. выражения 13-15 в Главе 1) описывалась с помощью сферически-симметричных компонентов, отвечающих остовным и валентным электронам, и асферического вклада, задаваемого мультипольным разложением. Уточняемыми параметрами во всех случаях были позиционные и тепловые параметры, шкальный фактор, заселённости валентной оболочки P_{val} и мультиполей P_{lm} и соответствующие им коэффициенты расширения-сжатия κ и κ' (один для всех l).

Стандартная процедура мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных, в котором параметры варьировались группами или т.н. блоками (*blocked refinement* в англоязычной литературе), включала следующие стадии:

1. Высокоугловое уточнение ($sin\theta/\lambda > 0.7$ Å⁻¹) анизотропных тепловых параметров и координат неводородных атомов. Длины связей Х–Н (при их наличии) перед уточнением нормализовали на идеальные нейтронографические расстояния [78], на значения из библиотеки «инвариомов» [188] или из квантовохимических расчетов изолированных молекул.

2. Уточнение заселенностей мультиполей при фиксированных координатах и анизотропных тепловых параметров атомов по всему массиву прецизионных рентгенодифракционных данных ($sin \theta/\lambda < 1.22 \text{ Å}^{-1}$). Для атомов второго периода мультипольное разложение ограничивали октупольным уровнем (l = 3), а для атомов третьего периода и выше уточняли также заселенности гексадекаполей (l = 4). Для атомов водорода уточняли заселенности диполя и квадруполя, направленного вдоль линии связи X–H. При необходимости вводились ограничения на заселенности определенных мультиполей с учетом симметрии позиции атома (*local symmetry constrains*) или их приравнивали для атомов в одинаковом химическом окружении (*chemical constrains*) за исключением систем с несколькими независимыми молекулами в элементарной ячейке (Z' > 1).

3. Высокоугловое уточнение ($sin\theta/\lambda > 0.7$ Å⁻¹) анизотропных тепловых параметров и координат неводородных атомов при фиксированных заселенностях мультиполей.

4. Оценка анизотропных тепловых параметров атомов водорода при помощи метода Shade [80].

5. Повторение шагов 1 и 2 до достижения сходимости параметров.

6. Уточнение заселенности монополя для всех атомов по всему массиву прецизионных рентгенодифракционных данных ($sin \theta / \lambda < 1.22 \text{ Å}^{-1}$) с учетом электронейтральности кристалла.

7. Уточнение коэффициентов расширения-сжатия κ для неводородных атомов по всему массиву прецизионных рентгенодифракционных данных (*sin* $\theta/\lambda < 1.22$ Å⁻¹). Для атомов водорода их фиксировали на стандартные значения ($\kappa = 1.20$).

8. Уточнение коэффициентов расширения-сжатия κ' кдля неводородных атомов по всему массиву прецизионных рентгенодифракционных данных (*sin θ/λ* < 1.22 Å⁻¹). Для атомов водорода их фиксировали на стандартные значения ($\kappa = 1.20$).

9. Повторение шагов 1 и 2 до достижения сходимости параметров.

При необходимости процедуру уточнения модифицировали изменением последовательности шагов (в первую очередь 6 – 8) или одновременным уточнением нескольких групп параметров (например, монополей и соответствующих им к).

Корректность выбранной процедуры уточнения и полученного в результате статического распределения ЭП в кристалле оценивали при помощи стандартно используемых величин R факторов и GOF, а также значений максимумов и минимумов остаточной ЭП:

$$\delta
ho(\mathbf{r}) = rac{1}{V} \sum\limits_{h} \left[K^{-1} F'_{exp}(h) - F_{mul}(h) \right]$$

где F'_{exp} и F_{mul} – структурные амплитуды, измеренные в эксперименте и полученные в результате мультипольного уточнения. Абсолютные значения максимума/минимума остаточной ЭП после конечного уточнения для изученных соединений не превышали 0.44 еÅ⁻³, а их максимальные значения наблюдались для соединений с атомами элементов, сильно поглощающих рентгеновское излучение (например, йода или лантаноидов). Положения максимумов остаточной ЭП, как правило, совпадало с положением соответствующих ядер.

В качестве еще одного критерия качества уточнения во всех случаях применялся тест Хиршфельда на жесткость связи ($\Delta < 0.001$ Å² [86]). Максимальная разница среднеквадратичных атомных смещений для химически связанных атомов в изученных структурах составляла 0.0017 Å² и наблюдалась для соединения **13** без учета двойникования. Внесение этой поправки в массив рентгенодифракционных данных, использовавшийся для мультипольного уточнения, было выполнено при помощи опции LIST 2 программного комплекса SHELXTL PLUS [457] после включения соответствующего закона двойникования.

В ряде случаев дополнительно применяли статистические критерии, такие как диаграммы нормального распределения (*normal probability plot* в англоязычной литературе) [109] или DRK-plot [52], а также более популярный анализ остаточной плотности (*residual density analysis* [114]). Результаты их анализа также подтверждали хорошее качество прецизионных рентгенодифракционных
данных и полученного на их основе распределения ЭП в изученных кристаллах (см., например, Рис. 73). Основные параметры мультипольного уточнения представлены в **Таблице 38**.



Рис. 73. Диаграмма нормального распределения (сверху), DRK-plot (в центре) и зависимость фрактальной размерности d^f от ρ_0 (снизу) по результатам

мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных для радикала 15.

Уточнение рентгенодифракционных данных с помощью библиотеки «инвариомов» также проводили с использованием программного комплекса XD [401]. В этом случае уточняемыми параметрами были только координаты и тепловые параметры атомов, а также шкальный фактор. Заселенности валентной оболочки P_{val} , заселенности мультиполей P_{lm} и коэффициенты расширения-сжатия κ и κ' фиксировались на значения теоретических мультипольных параметров из библиотеки «инвариомов» [188].

Стандартная процедура такого уточнения включала следующие стадии:

1. Выбор «инвариома» из библиотеки, находящейся в свободном доступе в сети Интернет [188], и соответствующей ему локальной системы координат для каждого атома в молекуле (с учетом его ближайших и следующих за ними соседей [161]) при помощи специализированной программы InvariomTool [458] или ее более распространенного аналога MoleCoolQt [459]. Процедура присвоения каждому атому заселенностей мультиполей до гексадекапольного уровня (с учетом приближенной симметрии его позиции) и коэффициентов расширениясжатия к и к' автоматизирована, как и перераспределение избыточных или недостаточных заселенностей монополей (зарядов) атомов для достижения электронейтральности [118].

2. Уточнение позиционных И анизотропных параметров тепловых неводородных атомов при фиксированных заселенностях мультиполей и соответствующих им коэффициентах расширения-сжатия к и к' по всему массиву рентгенодифракционных данных ($sin \theta / \lambda < 1.22 \text{ Å}^{-1}$). Для атомов водорода (при их наличии) уточняли изотропные тепловые параметры при использовании фиксированных длин связей Х-Н, значения которых были ранее получены в квантовохимических расчетах изолированных модельных молекул с оптимизацией их геометрии и добавлены в библиотеку «инвариомов» [188].

3. Оценка анизотропных тепловых параметров атомов водорода при помощи метода Shade [80].

4. Повторение шага 2 при фиксированных анизотропных тепловых параметрах атомов водорода до достижения сходимости.

Корректность распределения ЭП, полученного в результате такого уточнения (**Таблица 38**), оценивали аналогично описанному выше для мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных (см., например, Рис. 74).



Рис. 74. Диаграмма нормального распределения (сверху) и DRK-plot (снизу) по результатам уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных для радикала 15 с использованием «хорошего» (NO[•]; слева) и «плохого» (NO⁻; справа) «инвариомов».

Отсутствующие в базе данных «инвариомы» рассчитывали по стандартной схеме [188], включающей следующие этапы:

1. Оптимизация геометрии изолированного фрагмента (молекулы или иона),

содержащего интересующий атом и его ближайшее и следующее за ним ковалентное окружение [161], методом B3LYP/D95++(3df, 3pd) в программе Gaussian 98 или 03 [460]. Для квантовохимических расчетов модельных систем с открытыми оболочками, необходимых для построения распределения ЭП в кристалле радикала **15**, использовали функционал UM06, с успехом применявшийся ранее в квантовохимических расчета органических радикалов [461], и базисный набор def2-TZVP по аналогии с расчетом «полномолекулярного инвариома» для комплексов металлов [206].

2. Расчет структурных факторов на основе полученной таким образом волновой функции для фрагмента, помещенного в псевдокубическую ячейку с параметрами 30 Å и пространственной группой Р 1, с последующим Фурьепреобразованием в программе ТОΝΤΟ [462]. Для атомов, расположенных в кристалле на элементах симметрии, использовали пространственную группу, содержащую эти элементы симметрии, а сами молекулы/ионы помещали в ячейку таким образом, чтобы симметрия позиции атома совпадала с симметрией позиции, которую он занимает в реальном кристалле (см., например, описанные выше соли 16[CO₃], [Na]17, [K]17 и [K]17-III).

3. Уточнение мультипольных параметров атомов (до гексадекапольного уровня) и соответствующих им коэффициентов расширения-сжатия к и к' по рассчитанным статическим структурным факторам. При этом на заселенности определенных мультиполей вводились органичения с учетом приближенной (или реальной) симметрии позиции атомов, и они приравнивали для атомов в одинаковом химическом окружении.

4. Депонирование рассчитанных «инвариомов» в одноименную базу данных [188].

Уточнение теоретических структурных факторов, полученных для кристаллов ряда изученных соединений (**Таблица 38**), также проводили с использованием программного комплекса XD [401]. Для этого с помощью программного пакета Crystal09 или Crystal14 [140] сначала рассчитывали волновые функции методом теории функционала плотности с периодическими граничными условиями,

используя функционал B3LYP [463] и базисный набор гауссовых функций, центрированных на атомах, TZVP, который специально оптимизирован для расчетов кристаллов [464]. Топологический квантовохимических анализ соответствующих волновых функций выполняли с помощью модуля TOPOND, являющегося частью программных пакетов Crystal09 и 14 [140]. Теоретические структурные факторы затем вычислялись до разрешения d = 0.356 Å (sin θ/λ до 1.407 Å⁻¹). Их последующее мультипольное уточнение проводили в статической модели с тем же уровнем мультипольного разложения, с теми же ограничениями на разрешение ($sin\theta/\lambda < 1.22 \text{ Å}^{-1}$) и заселенности мультиполей с учетом симметрии позиции атома (local symmetry constrains) и его химического окружения (chemical constrains), которые использовались для уточнения рентгенодифракционных данных.

| Соединение | 1 | 2 |
|--|-----------------------|-------------------|
| Брутто-формула | $C_{13}H_{15}N_3O_2S$ | $C_3HN_5O_6$ |
| Масса формульной единицы | 277.34 | 203.09 |
| Т, К | 100 | 100 |
| Кристаллическая система | Триклинная | Моноклинная |
| Пр. группа, Z(Z') | P 1, 8 (4) | $P2_1/c$, 12 (3) |
| a, Å | 10.2520(4) | 15.0080(5) |
| b, Å | 11.2447(4) | 8.1732(3) |
| c, Å | 23.8900(8) | 17.1160(5) |
| α, ° | 103.240(5) | 90.00 |
| β, ° | 91.368(5) | 92.2510(10) |
| γ, ° | 90.574(5) | 90.00 |
| V, Å ³ | 2679.75(17) | 2097.89(12) |
| $d_{\text{выч}}, \ \Gamma \cdot cm^{-3}$ | 1.375 | 1.929 |
| $\mu(MoK_{lpha}), cm^{-1}$ | 2.43 | 1.88 |
| F(000) | 1168 | 1224 |
| $2\theta_{\max},^{\circ}$ | 90 | 110 |
| Число измеренных отражений | 384485 | 279605 |
| Число независимых отражений | 43867 | 26879 |
| Число отражений с I>2σ(I) | 35309 | 19290 |
| Количество уточняемых параметров | 925 | 391 |
| R1 | 0.0396 | 0.0421 |
| wR2 | 0.1239 | 0.1197 |
| GOF | 1.004 | 1.002 |
| Остаточная ЭП, $e^{A^{-3}}(d_{max}/d_{min})$ | 0.619/-0.680 | 0.687/-0.631 |
| Мультипольное уточнение | | |
| Число отражений с I>3σ(I) | 35410 | 14181 |
| R1, рассчитанное по F | 0.0299 | 0.0244 |
| Rw, рассчитанное по F | 0.0286 | 0.0246 |
| остаточная ЭП, $eÅ^{-3}$ (d_{max}/d_{min}) | 0.343/-0.217 | 0.160/-0.155 |

Таблица 38. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для изученных соединений.

| Соединение | 3 | 4 |
|--|---------------------------------------|------------------|
| Брутто-формула | $C_6H_{10}O_9S_2$ | $H_5KO_9S_2$ |
| Масса формульной единицы | 290.26 | 252.26 |
| Т, К | 100 | 120 |
| Кристаллическая система | Триклинная | Моноклинная |
| Пр. группа, Z(Z') | \overline{P} $\overline{1}$, 2 (1) | $P2_{1}/c, 2(1)$ |
| a, Å | 5.9188(7) | 7.144(3) |
| b, Å | 7.9620(9) | 13.560(7) |
| c, Å | 11.9027(14) | 8.418(4) |
| α, ° | 88.987(4) | 90.00 |
| β, ° | 86.568(4) | 105.19(4) |
| γ, ° | 70.789(3) | 90.00 |
| V, Å ³ | 528.73(11) | 787.0(7) |
| $d_{\text{выч}}, \ \Gamma \cdot c \text{м}^{-3}$ | 1.823 | 2.129 |
| $\mu(MoK_{\alpha}), cm^{-1}$ | 5.42 | 12.25 |
| F(000) | 300 | 512 |
| $2\theta_{\max},^{\circ}$ | 110 | 100 |
| Число измеренных отражений | 78632 | 18304 |
| Число независимых отражений | 13341 | 8070 |
| Число отражений с I>2σ(I) | 11679 | 5572 |
| Количество уточняемых параметров | 194 | 129 |
| R1 | 0.0256 | 0.0276 |
| wR2 | 0.0759 | 0.0687 |
| GOF | 1.003 | 1.000 |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}(d_{max}/d_{min})$ | 0.783/-0.584 | 0.562/-0.652 |
| Мультипольное уточнение | | |
| Число отражений с I>3σ(I) | 7122 | 5473 |
| R1, рассчитанное по F | 0.0157 | 0.0246 |
| Rw, рассчитанное по F | 0.0181 | 0.0269 |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}(d_{max}/d_{min})$ | 0.321/0.280 | 0.421/-0.484 |

| Соединение | 5 | 6 |
|---|----------------|--------------------|
| Брутто-формула | $C_5H_7I_2N_2$ | HIO ₃ |
| Масса формульной единицы | 348.93 | 175.91 |
| Т, К | 100 | 100 |
| Кристаллическая система | Триклинная | Ромбическая |
| Пр. группа, Z(Z') | P 1, 2(1) | $P2_12_12_1, 4(1)$ |
| a, Å | 5.3648(5) | 5.49970(10) |
| b, Å | 7.1380(7) | 5.84600(10) |
| c, Å | 12.2613(12) | 7.67120(11) |
| α, ° | 96.671(5) | 90.00 |
| β, ° | 93.576(5) | 90.00 |
| γ, ° | 104.256(5) | 90.00 |
| V, Å ³ | 449.97(8) | 246.639(7) |
| $d_{выч}$, г·см ⁻³ | 2.575 | 4.737 |
| $\mu(MoK_{\alpha}), cm^{-1}$ | 69.16 | 126.96 |
| F(000) | 314 | 312 |
| $2\theta_{\max},^{\circ}$ | 95 | 119 |
| Число измеренных отражений | 71539 | 3741 |
| Число независимых отражений | 8329 | 3741 |
| Число отражений с I>2σ(I) | 7705 | 3724 |
| Количество уточняемых параметров | 111 | 42 |
| R1 | 0.0176 | 0.0155 |
| wR2 | 0.0450 | 0.0369 |
| GOF | 1.006 | 1.003 |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}(d_{max}/d_{min})$ | 1.969/-1.684 | 2.986/-2.408 |
| Мультипольное уточнение | | |
| Число отражений с I>3σ(I) | 7238 | 1198 |
| R1, рассчитанное по F | 0.0124 | 0.0110 |
| Rw, рассчитанное по F | 0.0157 | 0.0141 |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}(d_{max}/d_{min})$ | 0.464/-0.471 | 0.383/0.421 |

| Соединение | 7a | 7b |
|--|----------------|---|
| Брутто-формула | $C_8H_9NO_2$ | C ₈ H ₉ NO ₂ |
| Масса формульной единицы | 151.16 | 151.16 |
| Т, К | 100 | 100 |
| Кристаллическая система | Моноклинная | Ромбическая |
| Пр. группа, Z(Z') | $P2_1/n, 4(1)$ | Pbca, 8 (1) |
| a, Å | 7.09070(10) | 11.7652(2) |
| b, Å | 9.2114(2) | 7.1877(2) |
| c, Å | 11.5972(2) | 17.1679(3) |
| α, ° | 90.00 | 90.00 |
| β, ° | 97.8440(10) | 90.00 |
| γ, ° | 90.00 | 90.00 |
| V, Å ³ | 750.39(2) | 1451.80(5) |
| $d_{\text{выч}}, \ \Gamma \cdot cm^{-3}$ | 1.338 | 1.383 |
| $\mu(MoK_{\alpha}), cm^{-1}$ | 0.97 | 1 |
| F(000) | 320 | 640 |
| $2\theta_{max},^{\circ}$ | 115 | 114 |
| Число измеренных отражений | 101813 | 200874 |
| Число независимых отражений | 10480 | 10140 |
| Число отражений с I>2о(I) | 7259 | 8034 |
| Количество уточняемых параметров | 136 | 137 |
| R1 | 0.0368 | 0.0346 |
| wR2 | 0.1269 | 0.1207 |
| GOF | 1.006 | 1.002 |
| Остаточная ЭП, $e^{A^{-3}}(d_{max}/d_{min})$ | 0.590/-0.298 | 0.586/-0.320 |
| Мультипольное уточнение | | |
| Число отражений с I>3σ(I) | 6223 | 6708 |
| R1, рассчитанное по F | 0.0205 | 0.0184 |
| Rw, рассчитанное по F | 0.0200 | 0.0208 |
| Остаточная ЭП, $e^{A^{-3}}(d_{max}/d_{min})$ | 0.141/-0.223 | 0.182/-0.191 |

| Соединение | 8a | 8b |
|--|---------------------------|-------------------|
| Брутто-формула | CCaO ₃ | CCaO ₃ |
| Масса формульной единицы | 100.09 | 100.09 |
| Т, К | 100 | 100 |
| Кристаллическая система | Гексагональная | Ромбическая |
| Пр. группа, Z(Z') | R $\overline{3}c, 6(1/6)$ | Pnma, 4 (1/2) |
| a, Å | 4.99450(10) | 5.70820(10) |
| b, Å | 4.99450(10) | 4.95240(10) |
| c, Å | 16.9832(4) | 7.94560(10) |
| α, ° | 90.00 | 90.00 |
| β, ° | 90.00 | 90.00 |
| γ, ° | 120.00 | 90.00 |
| V, Å ³ | 366.889(14) | 224.616(7) |
| $d_{\text{выч}}, \Gamma \cdot c \text{m}^{-3}$ | 2.718 | 2.960 |
| $\mu(MoK_{\alpha}), cm^{-1}$ | 22.88 | 24.91 |
| F(000) | 300 | 200 |
| 20 _{max} ,° | 119 | 110 |
| Число измеренных отражений | 8903 | 17272 |
| Число независимых отражений | 624 | 1523 |
| Число отражений с I>2σ(I) | 561 | 1377 |
| Количество уточняемых параметров | 11 | 28 |
| R1 | 0.0122 | 0.0224 |
| wR2 | 0.0290 | 0.0553 |
| GOF | 1.000 | 1.000 |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}(d_{max}/d_{min})$ | 0.539/-0.447 | 0.806/-0.815 |
| Мультипольное уточнение | | |
| Число отражений с I>3о(I) | 420 | 483 |
| R1, рассчитанное по F | 0.0072 | 0.0141 |
| Rw, рассчитанное по F | 0.0081 | 0.0159 |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}$ (d_{max}/d_{min}) | 0.093/-0.101 | 0.179/-0.183 |

| Соединение | 9a | 9b |
|--|----------------|------------------------|
| Брутто-формула | $C_3H_8N_6O_5$ | $C_6H_{14}N_{12}O_9$ |
| Масса формульной единицы | 208.15 | 398.29 |
| Т, К | 100 | 100 |
| Кристаллическая система | Моноклинная | Триклинная |
| Пр. группа, Z(Z') | $P2_1/c, 4(1)$ | $P \overline{1}, 2(1)$ |
| a, Å | 9.3588(2) | 7.71350(10) |
| b, Å | 14.1741(4) | 8.11350(10) |
| c, Å | 6.4538(2) | 13.6005(2) |
| α, ° | 90.00 | 104.8350(10) |
| β, ° | 106.3440(10) | 95.5290(10) |
| γ, ° | 90.00 | 108.8760(10) |
| V, Å ³ | 821.52(4) | 763.461(18) |
| $d_{\text{выч}}, \text{ f} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 1.683 | 1.733 |
| $\mu(MoK_{\alpha}), cm^{-1}$ | 1.56 | 1.59 |
| F(000) | 432 | 412 |
| 20 _{max} ,° | 110 | 105 |
| Число измеренных отражений | 116594 | 134358 |
| Число независимых отражений | 10543 | 17463 |
| Число отражений с I>2о(I) | 8512 | 14222 |
| Количество уточняемых параметров | 159 | 304 |
| R1 | 0.0330 | 0.0328 |
| wR2 | 0.0968 | 0.0909 |
| GOF | 1.001 | 1.002 |
| Остаточная ЭП, $e^{A^{-3}}(d_{max}/d_{min})$ | 0.554/-0.334 | 0.668/-0.362 |
| Мультипольное уточнение | | |
| Число отражений с I>3о(I) | 6045 | 10942 |
| R1, рассчитанное по F | 0.0175 | 0.0187 |
| Rw, рассчитанное по F | 0.0189 | 0.0206 |
| Остаточная ЭП, $e^{A^{-3}}(d_{max}/d_{min})$ | 0.131/-0.113 | 0.148/0.137 |

| Соединение | 10Nd | 10Eu | 10Tb |
|--|---------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Брутто-формула | $C_{3}H_{18}F_{9}NdO_{18}S_{3}$ | $C_3H_{18}EuF_9O_{18}S_3$ | $C_{3}H_{18}F_{9}O_{18}S_{3}Tb$ |
| Масса формульной единицы | 753.59 | 761.31 | 768.27 |
| Т, К | 100 | 100 | 100 |
| Кристаллическая система | Гексагональная | Гексагональная | Гексагональная |
| Пр. группа, Z(Z') | P6 ₃ /m, 2 (1/6) | P6 ₃ /m, 2 (1/6) | P6 ₃ /m, 2 (1/6) |
| a, Å | 13.8824(8) | 13.8059(2) | 13.7473(2) |
| b, Å | 13.8824(8) | 13.8059(2) | 13.7473(2) |
| c, Å | 7.3283(9) | 7.32280(10) | 7.3364(2) |
| α, ° | 90.00 | 90.00 | 90.00 |
| β, ° | 90.00 | 90.00 | 90.00 |
| γ, ° | 120.00 | 120.00 | 120.00 |
| V, Å ³ | 1223.10(18) | 1208.75(3) | 1200.74(4) |
| $d_{выч}$, г·см ⁻³ | 2.046 | 2.092 | 2.125 |
| $\mu(MoK_{\alpha}), cm^{-1}$ | 25.17 | 29.93 | 33.46 |
| F(000) | 738 | 744 | 748 |
| $2\theta_{\max},^{\circ}$ | 99 | 120 | 110 |
| Число измеренных отражений | 98283 | 97022 | 167631 |
| Число независимых отражений | 4457 | 6320 | 5362 |
| Число отражений с I>2σ(I) | 3986 | 5506 | 4975 |
| Количество уточняемых параметров | 72 | 72 | 72 |
| R1 | 0.0181 | 0.0212 | 0.0117 |
| wR2 | 0.0405 | 0.0447 | 0.0304 |
| GOF | 1.001 | 1.004 | 1.001 |
| Остаточная ЭП, $e Å^{-3} \left(d_{max} / d_{min} \right)$ | 2.707/-0.880 | 0.981 / -1.009 | 1.041/-0.633 |
| Мультипольное уточнение | | | |
| Число отражений с I>3о(I) | 3945 | 5439 | 3712 |
| R1, рассчитанное по F | 0.0151 | 0.0198 | 0.0105 |
| Rw, рассчитанное по F | 0.0130 | 0.0142 | 0.0118 |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}(d_{max}/d_{min})$ | 0.300/-0.434 | 0.289/0.438 | 0.398/0.394 |

| Соединение | 11 | 12 |
|--|-----------------|-----------------------------|
| Брутто-формула | $C_6H_{19}NO_6$ | $C_2CuNa_2O_6$ |
| Масса формульной единицы | 201.22 | 229.54 |
| T, K | 100 | 120 |
| Кристаллическая система | Моноклинная | Моноклинная |
| Пр. группа, Z(Z') | $P2_1/n, 4(1)$ | P21/c, 2 (1/2) |
| a, Å | 13.3434(8) | 5.6327(4) |
| b, Å | 6.4594(4) | 8.1237(6) |
| c, Å | 12.8473(8) | 6.1520(5) |
| α, ° | 90.00 | 90.00 |
| β, ° | 109.449(3) | 115.8051(12) |
| γ, ° | 90.00 | 90.00 |
| V, Å ³ | 1044.1(2) | 253.43(3) |
| $d_{выч}$, г·см ⁻³ | 1.280 | 3.008 |
| $\mu(MoK_{\alpha}), cM^{-1}$ | 1.13 | 44.43 |
| F(000) | 440 | 222 |
| 20 _{max} ,° | 100 | 104 |
| Число измеренных отражений | 43656 | 9301 |
| Число независимых отражений | 10380 | 2928 |
| Число отражений с I>2σ(I) | 7131 | 2290 |
| Количество уточняемых параметров | 194 | 53 |
| R1 | 0.0483 | 0.0305 |
| wR2 | 0.1120 | 0.0726 |
| GOF | 1.007 | 1.007 |
| Остаточная ЭП, $e^{A^{-3}}(d_{max}/d_{min})$ | 0.480 /0.255 | 1.394/-1.142 |
| Мультипольное уточнение | | |
| Число отражений с I>3о(I) | 4781 | 1749 [2126]* |
| R1, рассчитанное по F | 0.0315 | 0.0220 [0.0060] |
| Rw, рассчитанное по F | 0.0357 | 0.0162 [0.082] |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}$ (d_{max}/d_{min}) | 0.079/-0.085 | 0.259/-0.240 [0.251/-0.154] |

*) значения в скобках получены при уточнении теоретических структурных факторов.

| Соединение | 13 | 14 |
|---|-----------------------------|-----------------------------|
| Брутто-формула | $C_{12}H_{10}N_2O$ | $C_2H_2N_4$ |
| Масса формульной единицы | 198.22 | 82.08 |
| Т, К | 100 | 120 |
| Кристаллическая система | Тригональная | Моноклинная |
| Пр. группа, Z(Z') | P3 ₂ , 9 (3) | P2 ₁ /n, 2 (1/2) |
| a, Å | 17.5216(9) | 5.1100(10) |
| b, Å | 17.5216(9) | 5.6520(10) |
| c, Å | 8.4337(4) | 6.4170(10) |
| β, ° | 90 | 111.99(2) |
| γ, ° | 120 | 90 |
| V, Å ³ | 2242.31(19) | 171.85(6) |
| $d_{выч}$, г·см ⁻³ | 1.321 | 1.586 |
| $\mu(MoK_{\alpha}), cm^{-1}$ | 0.87 | 1.19 |
| F(000) | 936 | 84 |
| $2\theta_{\max},^{\circ}$ | 100 | 110 |
| Число измеренных отражений | 177077 | 6869 |
| Число независимых отражений | 31284 | 2159 |
| Число отражений с I>2σ(I) | 25841 | 1365 |
| R1 | 0.0526 [0.0476]* | 0.0445 |
| wR2 | 0.1507 [0.1363] | 0.1221 |
| GOF | 1.055 [0.957] | 1.000 |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}(d_{max}/d_{min})$ | 0.587/-0.446 | 0.344/-0.301 |
| Мультипольное уточнение | | |
| Число отражений с I>3σ(I) | 13478 | 1343 |
| R1, рассчитанное по F | 0.0402 [0.0303]* | 0.0325 |
| Rw, рассчитанное по F | 0.0290 [0.0189] | 0.0250 |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}(d_{max}/d_{min})$ | 0.192/-0.244[0.128/-0.145] | 0.101/-0.100 |
| Уточнение с «инвариомами» | | |
| R1, рассчитанное по F | 0.0410 [0.0325]* | 0.0337 |
| Rw, рассчитанное по F | 0.0323 [0.0215] | 0.0213 |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}(d_{max}/d_{min})$ | 0.186/-0.210 [0.125/-0.165] | 0.119/-0.131 |
| *) значения в скобках получен | ны после введения поправки | на двойникование. |

| Соединение | 15 | | | |
|---|-----------------|----------------------|------------------|--|
| Брутто-формула | $C_9H_{16}NO_2$ | | | |
| Масса формульной единицы | | 170.23 | | |
| Т, К | | 100 | | |
| Кристаллическая система | | Ромбическа | Я | |
| Пр. группа, Z(Z') | | $Pca2_1, 4(1)$ |) | |
| a, Å | | 7.8102(2) | | |
| b, A | | 11.8025(3) | | |
| c, A | | 10.2102(2) | | |
| V, Å ³ | | 941.18(4) | | |
| $d_{\text{выч}}, \ \Gamma \cdot \text{см}^{-3}$ | | 1.201 | | |
| $\mu(MoK_{\alpha}), cm^{-1}$ | | 0.84 | | |
| F(000) | | 372 | | |
| $2\theta_{\max},^{\circ}$ | | 120 | | |
| Число измеренных отражений | | 180671 | | |
| Число независимых отражений | | 14287 | | |
| Число отражений с I>2σ(I) | 12326 | | | |
| | Модель сферич | ческого Л | Лультипольное | |
| | атома | | уточнение | |
| Кол-во уточняемых параметров | 173 | | 486 | |
| Число отражений с I>3σ(I) | 5746 | | 5725 | |
| R1 | 0.0303 | | 0.0157 | |
| wR2 | 0.0809 | | 0.0109 | |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3} (d_{max}/d_{min})$ | 0.389/0.2 | 22 | 0.106/-0.131 | |
| Уточнение с «инвариомами»: | NO• | \mathbf{NO}^+ | NO | |
| Кол-во уточняемых параметров | | 125 | | |
| R1, рассчитанное по F | 0.0182 | 0.0191 | 0.0191 | |
| Rw, рассчитанное по F | 0.0143 | 0.0157 | 0.0157 | |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}(d_{max}/d_{min})$ | 0.169/-0.191 | 0.198/-0.180 | 0.181/-0.301 | |
| Уточнение с «инвариомами»: | NO ^H | NO ^{CH2CH3} | NO ^{Ar} | |
| R1, рассчитанное по F | 0.0203 | 0.0182 | 0.0184 | |
| Rw, рассчитанное по F | 0.0171 | 0.0142 | 0.0143 | |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}(d_{max}/d_{min})$ | 0.337/-0.330 | 0.141/-0.21 | 9 0.146/-0.230 | |

| Соединение | 16[Cl] | 16[CO₃] |
|---|-----------------------------------|---------------------------|
| Брутто-формула | CH ₆ N ₃ Cl | $2(CH_6N_3)CO_3$ |
| Масса формульной единицы | 95.54 | 180.19 |
| Т, К | 100 | 100 |
| Кристаллическая система | Ромбическая | Тетрагональная |
| Пр. группа, Z(Z') | Pbca, 8 (1) | $P4_12_12, 4(1/2)$ |
| a, Å | 7.61440(10) | 6.95610(10) |
| b, Å | 9.01530(10) | 6.95610(10) |
| c, Å | 13.0516(2) | 19.5353(2) |
| V, Å ³ | 895.94(2) | 945.26(2) |
| $d_{\rm выч}, \ \Gamma \cdot c m^{-3}$ | 1.417 | 1.266 |
| $\mu(MoK_{\alpha}), cm^{-1}$ | 6.72 | 1.09 |
| F(000) | 400 | 384 |
| $2\theta_{\max},^{\circ}$ | 110 | 110 |
| Число измеренных отражений | 120848 | 129909 |
| Число независимых отражений | 5751 | 6051 |
| Число отражений с I>2σ(I) | 4826 | 5715 |
| Количество уточняемых параметров | 71 | 80 |
| R1 | 0.0198 | 0.0288 |
| wR2 | 0.0685 | 0.0809 |
| GOF | 1.002 | 1.004 |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}(d_{max}/d_{min})$ | 0.536/-0.307 | 0.418/-0.167 |
| Мультипольное уточнение | | |
| Число отражений с I>3σ(I) | 4811 | 3338 |
| R1, рассчитанное по F | 0.0141 | 0.0180 |
| Rw, рассчитанное по F | 0.0112 | 0.0149 |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}(d_{max}/d_{min})$ | 0.088/-0.186 | 0.093/-0.099 |
| Уточнение с «инвариомами» | | |
| R1, рассчитанное по F | 0.0158 | 0.0189 |
| Rw, рассчитанное по F | 0.0145 | 0.0163 |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}(d_{max}/d_{min})$ | 0.083/-0.270 | 0.099/-0.139 |

| Соединение | [Na]17 | [K]17 |
|--|---------------------------|-----------------------------|
| Брутто-формула | NaNO ₃ | KNO ₃ |
| Масса формульной единицы | 85.00 | 101.11 |
| Т, К | 120 | 120 |
| Кристаллическая система | Тригональная | Ромбическая |
| Пр. группа, Z(Z') | R $\overline{3}c, 6(1/6)$ | Pnma, 4 (1/2) |
| a, Å | 5.06110(10) | 6.2732(2) |
| b, Å | 5.06110(10) | 9.1288(2) |
| c, Å | 16.5351(3) | 19.5353(2) |
| V, Å ³ | 366.798(16) | 308.725(13) |
| $d_{\text{выч}}, \ \Gamma \cdot c \text{м}^{-3}$ | 2.309 | 1.175 |
| $\mu(MoK_{\alpha}), cm^{-1}$ | 3.81 | 15.19 |
| F(000) | 252 | 200 |
| $2\theta_{\max},^{\circ}$ | 120 | 120 |
| Число измеренных отражений | 28496 | 58919 |
| Число независимых отражений | 624 | 2460 |
| Число отражений с I>2σ(I) | 587 | 2011 |
| R1, wR2 | 0.0190 | 0.0219 |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}(d_{max}/d_{min})$ | 0.492/-0.362 | 0.810/-0.499 |
| Мультипольное уточнение | | |
| Число отражений с I>3о(I) | 547 | 1994 |
| R1, Rw | 0.0148, 0.0145 | 0.0169, 0.0130 |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}(d_{max}/d_{min})$ | 0.098/-0.102 | 0.158/-0.143 |
| Уточнение теоретических струк | турных факторов | |
| R1, рассчитанное по F | 0.0160 | 0.0182 [0.0093]* |
| Rw, рассчитанное по F | 0.0159 | 0.0144 [0.0100] |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}(d_{max}/d_{min})$ | 0.195/-0.184 | 0.185/-0.191 [0.150/-0.122] |
| Уточнение с «инвариомами» | | |
| R1, рассчитанное по F | 0.0153 | 0.0195 [0.0087] |
| Rw, рассчитанное по F | 0.0153 | 0.0160 [0.0093] |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}(d_{max}/d_{min})$ | 0.096/-0.107 | 0.142/-0.219 [0.115/-0.130] |

*) значения в скобках получены при уточнении 79 отражений с I>3о(I) для KNO₃-III.

| Соединение | 18[Cl] | |
|--|-----------------------------------|--|
| Брутто-формула | CH ₆ N ₃ Cl | |
| Масса формульной единицы | 95.54 | |
| Т, К | 150 | |
| Кристаллическая система | Ромбическая | |
| Пр. группа, Z(Z') | Pbca, 8 (1) | |
| a, Å | 7.61440(10) | |
| b, Å | 9.01530(10) | |
| c, Å | 13.0516(2) | |
| V, Å ³ | 895.94(2) | |
| $d_{\text{выч}}, \ \Gamma \cdot c \text{м}^{-3}$ | 1.417 | |
| $\mu(MoK_{\alpha}), cm^{-1}$ | 6.72 | |
| F(000) | 400 | |
| $2\theta_{\max},^{\circ}$ | 110 | |
| Число измеренных отражений | 120848 | |
| Число независимых отражений | 5751 | |
| Число отражений с I>2σ(I) | 4826 | |
| Количество уточняемых | 71 | |
| параметров | | |
| R1 | 0.0198 | |
| wR2 | 0.0685 | |
| GOF | 1.002 | |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}(d_{max}/d_{min})$ | 0.536/-0.307 | |
| Мультипольное уточнение | | |
| Число отражений с I>3σ(I) | 4811 | |
| R1, рассчитанное по F | 0.0141 | |
| Rw, рассчитанное по F | 0.0112 | |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}(d_{max}/d_{min})$ | 0.088/-0.186 | |
| Уточнение с «инвариомами» | | |
| R1, рассчитанное по F | 0.0158 | |
| Rw, рассчитанное по F | 0.0145 | |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}$ (d_{max}/d_{min}) | 0.083/-0.270 | |

| Соединение | [C ₁₄ mim]Br | [C ₁₄ mim]N(CN) ₂ |
|--|-------------------------|---|
| Брутто-формула | $C_{18}H_{37}BrN_2O$ | $C_{20}H_{35}N_5$ |
| Масса формульной единицы | 377.40 | 345.53 |
| Т, К | 120 | 120 |
| Кристаллическая система | Триклинная | Триклинная |
| Пр. группа, Z(Z') | P 1, 2 (1) | P 1, 2 (1) |
| a, Å | 5.3150(7) | 5.31550(10) |
| b, Å | 7.8401(12) | 7.3072(2) |
| c, Å | 24.302(4) | 27.5134(6) |
| α, ° | 91.377(3) | 87.0060(11) |
| β, ° | 94.775(4) | 85.0705(10) |
| γ, ° | 98.629(4) | 73.2054(10) |
| V, Å ³ | 997.1(2) | 1018.87(4) |
| $d_{выч}, \ \Gamma \cdot cm^{-3}$ | 1.257 | 1.126 |
| $\mu(MoK_{\alpha}), cm^{-1}$ | 20.66 | 0.69 |
| F(000) | 404 | 380 |
| 20 _{max} ,° | 58.0 | 60.0 |
| Число измеренных отражений | 11505 | 49986 |
| Число независимых отражений | 5233 | 5967 |
| Число отражений с I>2σ(I) | 4253 | 4669 |
| Количество уточняемых параметров | 201 | 228 |
| R1 | 0.0389 | 0.0415 |
| wR2 | 0.0851 | 0.1228 |
| GOF | 1.004 | 1.045 |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}(d_{max}/d_{min})$ | 0.774/-0.365 | 0.456/-0.219 |
| Уточнение с «инвариомами» | | |
| Число отражений с I>3о(I) | 2091 | 4627 |
| R1, рассчитанное по F | 0.0348 | 0.0304 |
| Rw, рассчитанное по F | 0.0252 | 0.0254 |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}$ (d_{max}/d_{min}) | 0.438/-0.303 | 0.196/-0.164 |

| Соединение | [C14mim]CF3SO3 | [C ₁₄ mim]N(SO ₂ CF ₃) ₂ |
|--|--------------------------|---|
| Брутто-формула | $C_{19}H_{35}F_3N_2O_3S$ | $C_{20}H_{35}F_6N_3O_4S_2\\$ |
| Масса формульной единицы | 428.55 | 559.63 |
| Т, К | 120 | 120 |
| Кристаллическая система | Моноклинная | Триклинная |
| Пр. группа, Z(Z') | $P2_1/n, 8 (2)$ | P 1, 4 (2) |
| a, Å | 9.6318(3) | 8.0522(4) |
| b, Å | 8.3408(3) | 13.2016(7) |
| c, Å | 56.7289(19) | 25.7191(13) |
| α, ° | 90 | 75.731(5) |
| β, ° | 92.107(2) | 85.109(5) |
| γ, ° | 90 | 88.052(5) |
| V, Å ³ | 4554.3(3) | 2639.8(2) |
| $d_{\text{выч}}, \ \Gamma \cdot c \text{M}^{-3}$ | 1.250 | 1.408 |
| $\mu(MoK_{\alpha}), cm^{-1}$ | 1.87 | 2.75 |
| F(000) | 1840 | 1176 |
| $2\theta_{\max},^{\circ}$ | 52.0 | 58.0 |
| Число измеренных отражений | 35224 | 34218 |
| Число независимых отражений | 8609 | 13928 |
| Число отражений с I>2σ(I) | 6839 | 6913 |
| Количество уточняемых параметров | 509 | 635 |
| R1 | 0.0477 | 0.0490 |
| wR2 | 0.1399 | 0.0845 |
| GOF | 1.010 | 1.014 |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}(d_{max}/d_{min})$ | 0.359/-0.395 | 0.416/-0.339 |
| Уточнение с «инвариомами» | | |
| Число отражений с I>3σ(I) | 6740 | 6743 |
| R1, рассчитанное по F | 0.0418 | 0.0434 |
| Rw, рассчитанное по F | 0.0298 | 0.0300 |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}(d_{max}/d_{min})$ | 0.411/-0.327 | 0.417/-0.339 |

| Соединение | [C ₁₄ mim]ClO ₄ | [C ₁₄ mim]CF ₃ COO |
|---|---------------------------------------|--|
| Брутто-формула | $C_{18}H_{35}ClN_2O_4$ | $C_{20}H_{35}F_3N_2O_2$ |
| Масса формульной единицы | 378.93 | 392.50 |
| Т, К | 120 | 120 |
| Кристаллическая система | Моноклинная | Триклинная |
| Пр. группа, Z(Z') | $P2_1/n, 8 (2)$ | P 1, 2 (1) |
| a, Å | 8.4858(3) | 5.2753(2) |
| b, Å | 56.257(2) | 7.7876(3) |
| c, Å | 8.7349(3) | 25.9030(10) |
| α, ° | 90 | 90.414(2) |
| β, ° | 97.052(2) | 95.771(2) |
| γ, ° | 90 | 98.112(2) |
| V, Å ³ | 4138.3(3) | 1047.91(7) |
| $d_{\text{выч}}, \ \Gamma \cdot cm^{-3}$ | 1.216 | 1.244 |
| $\mu(CuK_{lpha}), cm^{-1}$ | 18.25 | 8.15 |
| F(000) | 1648 | 424 |
| $2\theta_{\max},^{\circ}$ | 134.0 | 134.0 |
| Число измеренных отражений | 36070 | 23252 |
| Число независимых отражений | 6682 | 3658 |
| Число отражений с I>2σ(I) | 6296 | 3310 |
| Количество уточняемых параметров | 455 | 246 |
| R1 | 0.0591 | 0.0476 |
| wR2 | 0.1749 | 0.1156 |
| GOF | 1.105 | 1.000 |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}(d_{max}/d_{min})$ | 0.369/0.682 | 0.556/-0.557 |
| Уточнение с «инвариомами» | | |
| Число отражений с I>3σ(I) | 2091 | 4627 |
| R1, рассчитанное по F | 0.0348 | 0.0304 |
| Rw, рассчитанное по F | 0.0252 | 0.0254 |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}(d_{max}/d_{min})$ | 0.438/-0.303 | 0.196/-0.164 |

| Соединение | [C ₁₄ mim]PF ₆ | [C ₁₄ mim]NCNSO ₂ CF ₃ |
|---|--------------------------------------|---|
| Брутто-формула | $C_{18}H_{35}F_6N_2P$ | $C_{20}H_{35}F_3N_4O_2S$ |
| Масса формульной единицы | 424.45 | 452.58 |
| Т, К | 120 | 120 |
| Кристаллическая система | Моноклинная | Триклинная |
| Пр. группа, Z(Z') | $P2_1/n, 4(1)$ | P 1, 2 (1) |
| a, Å | 24.1673(4) | 5.42400(10) |
| b, Å | 9.8614(2) | 9.1759(2) |
| c, Å | 9.1186(2) | 23.7616(5) |
| α, ° | 90 | 88.7000(10) |
| β, ° | 90.0030(10) | 83.7980(10) |
| γ, ° | 90 | 83.9350(10) |
| V, Å ³ | 2173.18(7) | 1169.04(4) |
| $d_{выч}$, г-см ⁻³ | 1.297 | 1.286 |
| $\mu(CuK_{lpha}), cm^{-1}$ | 16.3 | 16.4 |
| F(000) | 904 | 484 |
| 20 _{max} ,° | 134.0 | 134.0 |
| Число измеренных отражений | 29084 | 16396 |
| Число независимых отражений | 3801 | 3985 |
| Число отражений с I>2σ(I) | 3390 | 3767 |
| Количество уточняемых параметров | 246 | 274 |
| R1 | 0.0312 | 0.0337 |
| wR2 | 0.0906 | 0.0959 |
| GOF | 1.003 | 1.030 |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}(d_{max}/d_{min})$ | 0.207/-0.293 | 0.528/-0.379 |
| Уточнение с «инвариомами» | | |
| Число отражений с I>3σ(I) | 6740 | 6743 |
| R1, рассчитанное по F | 0.0418 | 0.0434 |
| Rw, рассчитанное по F | 0.0298 | 0.0300 |
| Остаточная ЭП, $eÅ^{-3}(d_{max}/d_{min})$ | 0.411/-0.327 | 0.417/-0.339 |

Топологический анализ [5] функции распределения ЭП, полученной по результатам мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных или теоретических структурных факторов и при использовании «инвариомов», проводился с помощью программы WinXPRO [465]. По возможности проверяли выполнение соотношения Морзе [5], согласно которому п – b + r – c = 0 (где n, b, r и c – это число критических точек KT(3,–3), KT(3,–1), KT(3,+1) и KT(3,+3) соответственно). Определение поверхностей нулевого потока, в которых градиент функции ЭП обращается в ноль [5], и интегрирование различных функций по выделенным таким образом атомным бассейнам (например, ЭП для оценки заряда атома или плотности электронной энергии для оценки энергии атома) также проводили с использованием программы WinXPRO [465]. При интегрировании особое внимание уделяли отсутствию отрицательных значений ЭП и близости к нулю интегральных значений Лагранжиана ЭП для атомов, которые обычно не превышали 10·10⁻⁴ а.е.

Для обнаружения межмолекулярных взаимодействий в кристаллах при топологического соответствующего ЭП помощи анализа распределения применялась следующая процедура. Вокруг рассматриваемого атома строился 6 Å, радиусом включавший кластер все атомы, полученные путем симметрических преобразований из независимой части элементарной ячейки, после чего проводился поиск критических точек КТ(3,-1) между всеми парами атомов. При этом для взаимодействующих пар атомов одно и ТО же взаимодействие находили дважды, служило дополнительным что подтверждением их наличия.

Энергию взаимодействий оценивали при помощи полуколичественной величиной корреляции с плотности потенциальной энергии $v(\mathbf{r})$ В соответствующих им критических точках КТ(3,-1) связи как -0.5×v(r) [93]. Для расчета $v(\mathbf{r})$ на основе распределения ЭП использовано приближение в рамках теории Томаса-Ферми [466]. Согласно данному подходу плотность кинетической энергии g(**r**) можно получить, исходя из выражения g(**r**) = $3/10(3\pi^2)^{2/3}[\rho(\mathbf{r})]^{5/3}$ + $(1/72)|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2/\rho(\mathbf{r}) + 1/6\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, которое в сочетании с локальной теоремой вириала $(2g(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) = 1/4\nabla^2 \rho(\mathbf{r}))$ позволяет рассчитывать как плотность потенциальной энергии, так и локальную плотность электронной энергии: $h_e(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r})$ [5]. В некоторых случаях энергию взаимодействий оценивали также на основе значения плотности кинетической энергии $g(\mathbf{r})$ в KT(3,-1) связи как $-0.429 \times g(\mathbf{r})$ [213]. Общую энергию взаимодействий в молекулярных кристаллах [97; 98; 99], которую сопоставляли с экспериментально-измеренной энтальпией сублимации или энергией решетки, рассчитанной методами квантовой химии, вычисляли как сумму энергий всех симметрически-независимых межмолекулярных взаимодействий; для s-тетразина, молекула которого в кристалле занимает частное положение (центр инверсии), ее рассчитывали аналогично [97]. В случае кристаллов солей (в частности, двух модификаций карбоната кальция, в которых занимают позиции с разной симметрией) в качестве суммарной ионы рассматривали энергию всех взаимодействий, образуемых в кристалле ионами обоих типов.

Квантовохимические расчеты изолированных молекул и их ассоциатов проводились по программам Gaussian 98 и 03 [460] В качестве критериев сходимости в большинстве случаев использовали стандартные значения для максимальной силы и среднеквадратичного смещения $4.5 \cdot 10^{-4}$ и $1.8 \cdot 10^{-3}$ а.е. соответственно. Однако при пологом минимуме энергии и для получения более точного значения энергии уменьшали шаг численного интегрирования в расчете методом функционала плотности и значений параметров сходимости при оптимизации. После оптимизации молекул проводили анализ частот колебаний. Топологический анализ функции ЭП, полученной в таких квантовохимических расчетах, проводили с использованием программ MORPHY 98 [467], AIM2000 и AIMAll [468].

Квантовохимические расчеты кристаллов также проводились с использованием программного пакета VASP [142; 469; 470; 471]. Координаты атомов оптимизировали при фиксированных параметрах элементарной ячейки с жесткими критериями сходимости в базисном наборе плоских волн (которые не страдают от суперпозиционной ошибки в отличие от гауссовских базисных наборов) с максимальной кинетической энергией 1000 эВ. Вклад остовных электронов описывали с помощью псевдопотенциалов РАW (*projector augmented wave method* в англоязычной литературе [156]). Расчет проводился в рамках обобщенного градиентного приближения (обменно-корреляционный функционал PBE) [472]. Топологический анализ рассчитанных таким образом функций ЭП проводился при помощи модуля AIM, являющегося частью пакета программ ABINIT [473]; для определения интегральных параметров атомов (например, зарядов) использовалась программа BADER [474].

Перечень рисунков

Рис. 1. Зависимость атомного фактора рассеяния от sin0/ λ для разных атомов Рис. 2. Негармоническая функция плотности вероятности для атомов серебра в минерале $Ag_4MnSb_2S_6$ при разных температурах [45]. 16 Рис. 3. Распределение остаточной ЭП вокруг атомов фосфора и серы [85] с учетом ангармонизма их колебаний (справа) и без него (слева) при разных температурах; красным отмечены области отрицательных значений, зеленым – положительных. Рис. 5. Диаграмма DRK-plot для эстрона [52]...... 32 Рис. 6. Диаграммы (І/о)^{азутротс} для «хорошего» (слева) и «плохого» (справа) Рис. 8. Диаграмма $\rho_0(d^{f})$ для разных значений ρ_1 , равных 0 (черный прямоугольник), 0.222 (красные точки), 0.444 (зеленые треугольники) и 0.888 Рис. 10. Распределение деформационной ЭП для атомов углерода (а), азота (с) и кислорода (d) в пептидной группе, а также атома углерода фенильной группы (b) Рис. 11. Распределение деформационной ЭП вокруг пептидной связи, полученное при переносе из библиотеки ELMAM (а) и после мультипольного уточнения рентгенодифракционных данных с использованием в качестве начального

приближения перенесенных мультипольных параметров (b) и модели сферического атома (с) [123]. 42 Рис. 12. Построение молекулы из модельных соединений (слева) и распределение деформационной ЭП в ней, полученное при переносе из библиотеки SBFA Рис. 13. Деформационная ЭП в молекуле 4-нитроанилина, полученная после мультипольного уточнения рентгенодифракционных данных (a) и теоретических структурных факторов (с), и по результатам квантовохимического расчета Рис. 14. Остаточная ЭП в плоскости гексахлорбензола, полученная при мультипольном уточнении статических (слева) и динамических (справа) Рис. 15. Молекулярный граф для комплекса Ru₃(CO)₁₂ по результатам топологического анализа распределения ЭП, полученного при мультипольном факторов (слева) уточнении структурных ИЗ PBE0/cc-pVTZ И Рис. 16. Остаточная ЭП вокруг иона галлия(I), полученная после мультипольного уточнения структурных факторов с одним (слева) и с двумя (справа) параметрами расширения/сжатия для остовных электронов [71]...... 57 Рис. 17. Распределение деформационной ЭП вокруг пептидной связи, полученное после стандартного мультипольного уточнения (а) и при переносе из библиотеки Рис. 18. Общий вид молекулы D,L-серина (слева) и модельные соединения (справа), использованные для расчета соответствующих «инвариомов» [178]. 65 Рис. 19. Разница в тепловых параметрах атомов, полученных при использовании «инвариомов» и модели сферического атома (сверху) / мультипольного уточнения

Рис. 20. Общий вид гидрохлорида метил-2-аминоизобутирата при 10 К (слева) и разностное распределение при 100 К (справа), полученное при вычитании распределения ЭП, построенного с помощью «инвариомов», из ЭП в результате Рис. 21. Распределение электростатического потенциала в металлоорганическом каркасе (слева), полученное на основе подхода «строительных блоков» [2], и Рис. 22. Общий вид одной из независимых молекул сиднонимина 1 в представлении неводородных атомов эллипсоидами тепловых колебаний (р = Рис. 23. Фрагмент кристаллической упаковки сиднонимина 1 с четырьмя Рис. 24. Распределение деформационной ЭП в плоскости гетероцикла в «зеленой» (слева) и «красной» (справа) молекулах сиднонимина 1 по результатам мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных. Контуры построены с шагом 0.1 еÅ⁻³, отрицательные значения показаны Рис. 25. Фрагмент кристаллической упаковки сиднонимина 1, иллюстрирующий образование С-Н...О взаимодействий [218]...... 84 Рис. 26. Общий вид одной из независимых молекул тринитропиразола 2 в представлении неводородных атомов эллипсоидами тепловых колебаний (р = Рис. 27. Фрагмент кристаллической упаковки тринитропиразола 2 с тремя симметрически-независимыми молекулами (О – «красная», А – «зеленая», В – «синяя») и осью псевдосимметрии в кристалле [222]...... 90 Рис. 28. Общий вид бис(оксоний)сульфоната 3 в представлении атомов

244

Рис. 32. Общий вид α- (сверху) и γ-форм (снизу) йодноватой кислоты 5 в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний (р = 80%). 102 Рис. 33. Трехмерное распределение деформационной ЭП для связи І...О(2А) в кристалле α-модификации йодноватой кислоты 5. Синим и красным цветами показаны поверхности со значением ДЭП –0.3 и 0.3 еÅ⁻³ соответственно [263]. 104 Рис. 34. Трехмерное распределение функции локализации электронов (ELF = 0.8) вокруг атома йода в кристалле α-модификации йодноватой кислоты 5 [263]. 106 Рис. 35. Общий вид изолированного димера в кристалле α-модификации йодноватой кислоты 5 и заряды атомов, полученные интегрированием ЭП по атомных бассейнам [5], по данным квантовохимического расчета [263]..... 108 Рис. 36. Общий вид молекулы парацетамола в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний (p = 50%) [261]. 110 Рис. 37. Фрагменты кристаллической упаковки парацетамола в двух полиморфах:

Рис. 45. Схематическое изображение ВЗМО (слева) и НСМО (справа), участвующих в переносе заряда в комплексе европия **10Eu** [317]...... 141 Рис. 46. Общий вид смешанного карбоната **12** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний (слева; р = 80%) и фрагмент кристаллической упаковки (справа), иллюстрирующий его слоистую структуру и координационное

Рис. 51. Межмолекулярные взаимодействия в кристалле тетразина 14, идентифицированные по наличию КТ(3,-1) и связевых путей (оранжевые сферы и красные линии соответственно). Молекула в кристалле занимает частное положение – центр инверсии, проходящий через ее центр [364]. 159 Рис. 52. Распределение деформационной ЭП в плоскости молекулы тетразина в кристалле 14 по результатам мультипольного уточнения прецизионных

Рис. 53. Общий вид радикала **15** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний (слева; p = 50%) и фрагмент его кристаллической упаковки (справа), иллюстрирующий образование NO группой межмолекулярных взаимодействий, идентифицированных по наличию KT(3,-1) и связевых путей [367]. 164 Рис. 54. Распределение деформационной ЭП в кристалле радикала **15** в плоскости C₂NO (слева; контуры построены с шагом 0.1 еÅ⁻³, отрицательные значения показаны пунктирными линиями) и вокруг NO группы (справа; синим и красным цветами показаны поверхности со значением ДЭП –0.4 и 0.4 еÅ⁻³ соответственно)

Рис. 55. Распределение деформационной ЭП в кристалле радикала 15 в плоскости C_2NO (слева; контуры построены с шагом 0.1 еÅ⁻³, отрицательные значения показаны пунктирными линиями) и вокруг NO группы (справа; синим и красным цветами показаны поверхности со значением ДЭП –0.4 и 0.4 еÅ⁻³ соответственно) при использовании «инвариомов» для изолированного радикала NO[•] [367]. 168 Рис. 56. Общий вид солей гуанидиния 16[Cl] (слева) и 16[CO₃] (справа), иллюстрирующий катион-анионные взаимодействия В их кристаллах, идентифицированные по наличию КТ(3,-1) и связевых путей [5] (оранжевые сферы и оранжевые линии соответственно). Карбонат-анион в 16[СО3] занимает частное положение – ось симметрии 2, проходящую через атомы O(1) и C(2)

Рис. 57. Распределение деформационной ЭП в плоскости катиона гуанидиния и образуемых им образуемых им водородных связей с хлорид-анионом в кристалле хлорида гуанидиния **16[Cl]** по результатам мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных (слева) и при использовании

Рис. 59. Общий вид солей [Na]17 (слева) и [K]17 (справа) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний (р = 80%). Нитрат-анионы в кристаллах занимают частные положения – с симметрией 32 и m соответственно [366]. 180 Рис. 60. Общий вид метастабильной модификации нитрата калия [K]17-III (слева; р = 80%) согласно данным [404] и распределение деформационной ЭП в нитрат-аниона результатам мультипольного плоскости ПО уточнения факторов для кристалла (в центре) и при теоретических структурных использовании симметрийно-скорректированных «инвариомов» (справа). Нитратанион в кристалле занимает частное положение – с симметрией 3m [366]...... 181 Рис. 61. Распределение деформационной ЭП в плоскости нитрат-аниона в кристаллах солей [Na]17 (сверху) и [K]17 (снизу) по результатам мультипольного прецизионных рентгенодифракционных уточнения данных (слева) И теоретических мультипольных параметров для кристаллов (в центре) и при использовании симметрийно-скорректированных [365] «инвариомов» (справа)

Рис. 63. Фрагмент кристаллической упаковки соли **18[Cl]**, иллюстрирующий образование катионами стекинг-димера (сверху слева), его проекция на плоскость

Рис. 64. Распределение деформационной ЭП в кристалле соли 18[Cl] по результатам мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных (сверху) и при использовании «инвариомов» (снизу) [422]. 192 Рис. 65. Фрагменты кристаллической упаковки ИЖ [C₁₄mim]ClO₄ (сверху) и $[C_{14}mim]CF_3SO_3$ (снизу), иллюстрирующие ИХ слоистую структуру С чередующимися гидрофильными и гидрофобными областями [428]..... 197 Рис. 66. Кривые ДСК для [C₁₄mim]ClO₄ (слева) и [C₁₄mim]CF₃SO₃ (справа; дополнительный небольшой пик связан с твердотельным превращением, связанным с изменениями в конформации алкильной цепи [432]), полученные со скоростью нагревания/охлаждения 20 °С мин⁻¹ [428]. 199

Рис. 67. Зависимость температуры плавления для солей [C_{14} mim]X со Схемы 3 от объема аниона: X = N(CN)₂, CF₃COO, CF₃SO₃, CF₃SO₂NCN и N(SO₂CF₃)₂ [428].200

Рис. 71. Зависимость объема катиона V_{cat} от объема аниона V_{an} в кристаллах солей $[C_nmim]X$. Зелеными точками отмечены соли с минимальным числом атомов углерода (n) в алкильной цепи, необходимым для появления ЖК фазы (см. также

Таблицу 24). Солям с ЖК фазой и не образующим ее солям соответствуют [C₁₂mim]NO₃, полученные со скоростью Рис. 72. Кривые ДСК для Рис. 73. Диаграмма нормального распределения (сверху), DRK-plot (в центре) и зависимость фрактальной размерности d^{f} от ρ_0 (снизу) по результатам мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных для Рис. 74. Диаграмма нормального распределения (сверху) и DRK-plot (снизу) по результатам уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных для радикала 15 с использованием «хорошего» (NO[•]; слева) и «плохого» (NO⁻;

Перечень таблиц

252

 Таблица
 1.
 Топологические
 параметры
 симметрически-независимых

 межмолекулярных
 взаимодействий
 в
 КТ(3,-1)
 в
 экспериментальном

 распределении
 ЭП в кристалле сиднонимина
 1.
 85

 Таблица
 2.
 Заряд
 (Σq_{at})*
 и общая
 энергия
 взаимодействий
 (ΣE_{int})
 независимых

 молекул в кристалле
 сиднонимина
 1.
 88

 Таблица
 4. Суммарные заряды (Σq_{at})* и энергии межмолекулярных

 взаимодействий (ΣE_{int})**, образованных тремя независимыми молекулами в

 кристалле тринитропиразола
 94
Таблица 12. Топологические параметры межмолекулярных взаимодействий в КТ(3,-1) в экспериментальном распределении ЭП в кальците **8a** и арагоните **8b**.

Таблица 13. Суммарная энергия (ккал/моль) взаимодействий в кальците **8a** и арагоните **8b**, приходящаяся на одну формульную единицу соли CaCO₃...... 121

Таблица 14. Топологические параметры межмолекулярных взаимодействий в КТ(3,-1) в экспериментальном распределении ЭП в кристалле гидрата **9а**. 127

Таблица 15. Топологические параметры межмолекулярных взаимодействий в КТ(3,-1) в экспериментальном распределении ЭП в кристалле полугидрата **9b**.128

Таблица 16. Энергия (ккал/моль) симметрически-независимых межмолекулярных взаимодействий в гидрате **9a** и в полугидрате **9b** соли динитроаминопиразола. 130

 Таблица 18. Общая энергия координационных Ln–O и водородных связей,

 образованных аксиальной и экваториальной молекулами воды, а также их заряд в

 кристаллах комплексов 10.
 135

 Таблица 19. Общая энергия координационных Ln–O и водородных связей в

 кристаллах комплексов 10.
 137

Таблица 24. Энергия водородных связей О–Н...О (ккал/моль) и заряд молекул воды (e)* по результатам уточнения рентгенодифракционных данных и при использовании «инвариомов» (в скобках) при учете двойникования и без него, а также из квантовохимического расчета кристалла гидрата фенантролина **13**..... 157

Таблица 26. Суммарная энергия межмолекулярных взаимодействий (ккал/моль), оцененная на основе распределения ЭП, полученного при уточнении

прецизионных рентгенодифракционных данных / при использовании «инваримов» (PCA), и квантовохимических расчетов кристалла тетразина **14**... 162

Таблица 30. Топологические параметры межмолекулярных взаимодействий в КТ(3,-1) в распределении ЭП в кристалле карбоната гуанидиния **16[CO₃]** по результатам мультипольного уточнения рентгенодифракционных данных и при использовании симметрийно-скорректированных [365] «инвариомов» (в скобках).

Таблица 32. Топологические параметры межмолекулярных взаимодействий в КТ(3,-1) в распределении ЭП в кристаллах солей [**Na**]17 и [**K**]17 по результатам

 Таблица 38.
 Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для

 изученных соединений.
 222

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность сотрудникам Лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН К.А. Лысенко, И.В. Глухову и помощь в проведении и предоставление Голованову за данных Д.Г. рентгенодифракционных экспериментов (в том числе ромбического для полиморфа парацетамола 7b, кристаллы которого были получены Е.В. Болдыревой, НГУ), а также А.А. Корлюкову и И.В. Федянину – за квантовохимические расчеты кристаллов. Автор благодарен И.А. Черепанову (ИНЭОС РАН), И.Л. Далингеру (ИОХ РАН), П.Ю. Барзиловичу (ИПХФ РАН), В.В. Новикову (ИНЭОС РАН), А.С. Шаплову (ИНЭОС РАН), Е.И Лозинской (ИНЭОС РАН), Я.С. Выгодскому (ИНЭОС РАН), Е.Л. Белоконевой (МГУ) и И.В. Тайдакову (ИНЭОС PAH) за любезно предоставленные образцы ДЛЯ исследований, М.И. Бузину (ИНЭОС РАН) и Л.Н. Пунтус (ИРЭ РАН) – за проведение термических и оптических исследований соответственно.

Список литературы

1. Molecular materials / D. W. Bruce, D. O'Hare, R. I. Walton: John Wiley & Sons, 2011. Vol. 14

2. Electron density building block approach for metal organic frameworks / A. S. Chimpri, P. Macchi // Physica scripta. - 2013. - T. 87. - №4. - C. 048105.

3. Polymorphism in molecular crystals / J. Bernstein: Oxford University Press, 2002. Vol. 14

4. Crystal engineering: the design of organic solids / G. R. Desiraju, G. W. Parshall // Materials science monographs. - 1989. - T. 54.

5. Atoms In Molecules. A Quantum Theory / R. Bader. - Clarendon: Oxford, UK, 1990.

6. Modern charge-density analysis / C. Gatti, P. Macchi: Springer Science & Business Media, 2012.

7. Is there a future for topological analysis in experimental charge-density research? / B. Dittrich // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. - 2017. - T. 73. - №3. - C. 325-329.

8. Zerstreuung von röntgenstrahlen / P. Debye // Annalen der Physik. - 1915. - T. 351. №6. - C. 809-823.

9. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Physical review. - 1964. - T.
136. - №3B. - C. B864.

10. Comparative X-ray and neutron diffraction study of bonding effects in s-triazine / P. Coppens // Science. - 1967. - T. 158. - №3808. - C. 1577-1579.

11. Testing aspherical atom refinements on small-molecule data sets / N. K. Hansen, P. Coppens // Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. - 1978. - T. 34. - №6. - C. 909-921.

12. Atoms in molecules / R. F. Bader // Accounts of Chemical Research. - 1985. - T. 18.
- №1. - C. 9-15.

13. Charge densities come of age / P. Coppens // Angewandte Chemie International Edition. - 2005. - T. 44. - №42. - C. 6810-6811.

14. Прецизионный низкотемпературный рентгеноструктурный анализ: возможности в решении химических задач / М. Ю. Антипин // Успехи химии. - 1990. - Т. 59. - №7. - С. 1052-1084.

15. Прецизионный рентгендифракционный эксперимент / Л. Асланов, Г. Фетисов,А. Лактионов, В. Марков, В. Чернышев, С. Жуков, А. Нестеренко, А. Чуличков,Н. Чуличкова. - 1989.

16. Electron density and bonding in crystals: Principles, theory and X-ray diffraction experiments in solid state physics and chemistry / V. G. Tsirelson, R. P. Ozerov: CRC Press, 1996.

17. X-ray charge densities and chemical bonding / P. Coppens: International Union of Crystallography, 1997. Vol. 4

18. The application of charge density research to chemistry and drug design / G. A. Jeffrey, J. F. Piniella: Springer Science & Business Media, 2012. Vol. 250

19. Charge density and chemical bonding / D. Stalke. // The Chemical Bond I: Springer, 2016 - C. 57-88.

20. Chemical applications of X-ray charge-density analysis / T. S. Koritsanszky, P. Coppens // Chemical reviews. - 2001. - T. 101. - №6. - C. 1583-1628.

21. Meaningful structural descriptors from charge density / D. Stalke // Chemistry-A European Journal. - 2011. - T. 17. - №34. - C. 9264-9278.

22. Advances in understanding of chemical bonding: inputs from experimental and theoretical charge density analysis / D. Chopra // The Journal of Physical Chemistry A. - 2012. - T. 116. - №40. - C. 9791-9801.

23. Charge density analysis for crystal engineering / A. Krawczuk, P. Macchi // Chemistry Central Journal. - 2014. - T. 8. - №1. - C. 68.

24. Contemporary X-ray electron-density studies using synchrotron radiation / M. R. Jørgensen, V. R. Hathwar, N. Bindzus, N. Wahlberg, Y.-S. Chen, J. Overgaard, B. B. Iversen // IUCrJ. - 2014. - T. 1. - №5. - C. 267-280.

25. Pushing X-ray Electron Densities to the Limit: Thermoelectric CoSb3 / M. Stokkebro Schmøkel, L. Bjerg, J. Overgaard, F. Krebs Larsen, G. K. Hellerup Madsen,

K. Sugimoto, M. Takata, B. Brummerstedt Iversen // Angewandte Chemie International Edition. - 2013. - T. 52. - №5. - C. 1503-1506.

26. Role of inner-and outer-sphere bonding in the sensitization of EuIII-luminescence deciphered by combined analysis of experimental electron density distribution function and photophysical data / L. N. Puntus, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, J.-C. G. Bünzli // Inorganic chemistry. - 2008. - T. 47. - №23. - C. 11095-11107.

27. Spatial distribution of electrons near the Fermi level in the metallic LaB6 through accurate X-ray charge density study / H. Kasai, E. Nishibori // Scientific reports. - 2017.
- T. 7. - C. 41375.

28. Accurate charge densities in days—use of synchrotrons, image plates and very low temperatures / B. Iversen, F. Larsen, A. Pinkerton, A. Martin, A. Darovsky, P. Reynolds // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. - 1999. - T. 55. - №3. - C. 363-374.

29. Chemical Bonding in Cesium Uranyl Chloride Based on the Experimental Electron Density Distribution / V. V. Zhurov, E. A. Zhurova, A. A. Pinkerton // Inorganic chemistry. - 2011. - T. 50. - №13. - C. 6330-6333.

30. Characterization of bonding in cesium uranyl chloride: topological analysis of the experimental charge density / V. V. Zhurov, E. A. Zhurova, A. I. Stash, A. A. Pinkerton // The Journal of Physical Chemistry A. - 2011. - T. 115. - №45. - C. 13016-13023.

31. Bonding in Uranium (V) Hexafluoride Based on the Experimental Electron Density Distribution Measured at 20 K / C. G. Gianopoulos, V. V. Zhurov, S. G. Minasian, E. R. Batista, C. Jelsch, A. A. Pinkerton // Inorganic chemistry. - 2017. - T. 56. - №4. - C. 1775-1778.

32. Systematic experimental charge density: linking structural modifications to electron density distributions / I. L. Kirby, M. B. Pitak, S. J. Coles, P. A. Gale // Chemistry Letters. - 2014. - T. 44. - №1. - C. 2-9.

33. Contributions of charge-density research to medicinal chemistry / B. Dittrich, C. F. Matta // IUCrJ. - 2014. - T. 1. - №6. - C. 457-469.

34. Структура, химическая связь и межмолекулярные взаимодействия в координационных соединениях четырехвалентных кремния, германия и олова / А. А. Корлюков // Успехи химии. - 2015. - Т. 84. - №4. - С. 422-440.

35. Improving the scattering-factor formalism in protein refinement: application of the University at Buffalo Aspherical-Atom Databank to polypeptide structures / A. Volkov, M. Messerschmidt, P. Coppens // Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography. - 2007. - T. 63. - №2. - C. 160-170.

36. Introduction and validation of an invariom database for amino-acid, peptide and protein molecules / B. Dittrich, C. B. Hübschle, P. Luger, M. Spackman // Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography. - 2006. - T. 62. - №11. - C. 1325-1335.

37. Charge-density distribution and electrostatic flexibility of ZiF-8 based on highresolution X-ray diffraction data and periodic calculations / S. B. Novaković, G. A. Bogdanović, C. Heering, G. Makhloufi, D. Francuski, C. Janiak // Inorganic chemistry. - 2015. - T. 54. - №6. - C. 2660-2670.

38. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program / O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. Howard, H. Puschmann // Journal of Applied Crystallography. - 2009. - T. 42. - №2. - C. 339-341.

39. Рентгенография минералов / Д. Пущаровский // М., Геоинформмарк. - 2000.

40. Crystal structure analysis: principles and practice / A. J. Blake: Oxford University Press, 2009. Vol. 13

41. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ / Г. Фетисов: Litres, 2017.

42. Fundamentals of crystallography / C. Giacovazzo: Oxford university press, USA, 2002. Vol. 7

43. Современная кристаллография / Б. К. Вайнштейн. - Наука, Москва, 1979. Vol. Том 1. Симметрия кристаллов, методы структурной кристаллографии

44. Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions: Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms, $Z \le 54 / E$. Clementi, C. Roetti // Atomic data and nuclear data tables. - 1974. - T. 14. - No.3-4. - C. 177-478.

45. Gram-Charlier development of the atomic displacement factors into mineral structures: The case of samsonite, Ag4MnSb2S6 / L. Bindi, M. Evain // American Mineralogist. - 2007. - T. 92. - №5-6. - C. 886-891.

46. Statistical approaches for the treatment of anharmonic motion in crystals. II. Anharmonic thermal vibrations and effective atomic potentials in the fast ionic conductor lithium nitride (Li3N) / U. Zucker, H. Schulz // Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. - 1982. - T. 38. - №5. - C. 568-576.

47. Indicators of accuracy in structure factor measurement / S. Abrahams // Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. - 1969. - T. 25. - №1. - C. 165-173.

48. An alternative to the goodness of fit / J. Henn // Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances. - 2016. - T. 72. - №6. - C. 696-703.

49. The crystallographic information file (CIF): a new standard archive file for crystallography / S. R. Hall, F. H. Allen, I. D. Brown // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 1991. - T. 47. - №6. - C. 655-685.

50. Single-crystal structure validation with the program PLATON / A. Spek // Journal of Applied Crystallography. - 2003. - T. 36. - №1. - C. 7-13.

51. Crystal structure determination: a critical view / P. Jones // Chemical Society Reviews. - 1984. - T. 13. - №2. - C. 157-172.

52. Optimization and evaluation of data quality for charge density studies / V. V. Zhurov, E. A. Zhurova, A. A. Pinkerton // Journal of Applied Crystallography. - 2008. - T. 41. - №2. - C. 340-349.

53. First experimental charge density study using a Bruker CMOS-type PHOTON 100 detector: the case of ammonium tetraoxalate dihydrate / K. N. Jarzembska, R. Kamiński, L. Dobrzycki, M. K. Cyrański // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. - 2014. - T. 70. - №5. - C. 847-855.

54. Experimental Electron Density Studies of Inorganic Materials / M. Stokkebro Schmøkel, J. Overgaard, B. Brummerstedt Iversen // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. - 2013. - T. 639. - №11. - C. 1922-1932.

55. Empirical correction for resolution-and temperature-dependent errors caused by factors such as thermal diffuse scattering / B. Niepoetter, R. Herbst-Irmer, D. Stalke // Journal of Applied Crystallography. - 2015. - T. 48. - №5. - C. 1485-1497.

56. An empirical correction for the influence of low-energy contamination / L. Krause,
R. Herbst-Irmer, D. Stalke // Journal of Applied Crystallography. - 2015. - T. 48. - №6.
- C. 1907-1913.

57. Low-energy contamination of Mo microsource X-ray radiation: analysis and solution of the problem / P. Macchi, H.-B. Bürgi, A. S. Chimpri, J. Hauser, Z. Gal // Journal of Applied Crystallography. - 2011. - T. 44. - №4. - C. 763-771.

58. Electron population analysis with rigid pseudoatoms / R. Stewart // Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. - 1976. - T. 32. - №4. - C. 565-574.

59. Difference densities by least-squares refinement: fumaramic acid / F. Hirshfeld // Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. - 1971. - T. 27. - №4. - C. 769-781.

60. Aspherical atomic scattering factors in crystal structure refinement. I. Coordinate and thermal motion effects in a model centrosymmetric system / B. Dawson // Acta Crystallographica. - 1964. - T. 17. - №8. - C. 990-996.

61. Nonlinear least-squares fitting of numerical relativistic atomic wave functions by a linear combination of Slater-type functions for atoms with Z = 1-36 / Z. Su, P. Coppens // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 1998. - T. 54. - $N_{2}5.$ - C. 646-652.

62. Relativistic analytical wave functions and scattering factors for neutral atoms beyond Kr and for all chemically important ions up to I– / P. Macchi, P. Coppens // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 2001. - T. 57. - $N_{2}6.$ - C. 656-662.

63. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. Учебное пособие для вузов / В. Г. Цирельсон. - Москва: Бином. Лаборатория знаний, 2010.
- 496 с.

64. IV. Symmetry and its Implications / K. Kurki-Suonio // Israel Journal of Chemistry. - 1977. - T. 16. - №2-3. - C. 115-123.

65. Charge Density Analysis of an Organic Ferroelectric. Croconic Acid: an Experimental and Theoretical Study / V. V. Zhurov, A. A. Pinkerton // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. - 2013. - T. 639. - №11. - C. 1969-1978.

66. The future of topological analysis in experimental charge-density research / P. Macchi // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. - 2017. - T. 73. - №3. - C. 330-336.

67. Modelling the experimental electron density: only the synergy of various approaches can tackle the new challenges / P. Macchi, J.-M. Gillet, F. Taulelle, J. Campo, N. Claiser, C. Lecomte // IUCrJ. - 2015. - T. 2. - №4. - C. 441-451.

68. On the unusual weak intramolecular C... C interactions in Ru3 (CO) 12: a case of bond path artifacts introduced by the multipole model? / L. J. Farrugia, H. M. Senn // The Journal of Physical Chemistry A. - 2011. - T. 116. - №1. - C. 738-746.

69. Density-optimized radial exponents for X-ray charge-density refinement from ab initio crystal calculations / A. Volkov, Y. A. Abramov, P. Coppens // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 2001. - T. 57. - №3. - C. 272-282.

70. Experimental and theoretical charge density studies at subatomic resolution / A. Fischer, D. Tiana, W. Scherer, K. Batke, G. Eickerling, H. Svendsen, N. Bindzus, B. B. Iversen // The Journal of Physical Chemistry A. - 2011. - T. 115. - №45. - C. 13061-13071.

71. Experimental charge density analysis of a gallium (I) N-heterocyclic carbene analogue / J. Overgaard, C. Jones, D. Dange, J. A. Platts // Inorganic chemistry. - 2011.
- T. 50. - №17. - C. 8418-8426.

72. Electron Localisation in Ga-Heterocyclic Compounds / J. A. Platts, M. K. Thomsen,
J. Overgaard // Zeitschrift f
ür anorganische und allgemeine Chemie. - 2013. - T. 639. - №11. - C. 1979-1984.

73. Validation of experimental charge-density refinement strategies: when do we overfit? / L. Krause, B. Niepötter, C. J. Schürmann, D. Stalke, R. Herbst-Irmer // IUCrJ. - 2017. - T. 4. - №4.

74. The QTAIM Approach to Chemical Bonding Between Transition Metals and Carbocyclic Rings: A Combined Experimental and Theoretical Study of $(\eta 5-C5H5)Mn(CO)3$, $(\eta 6-C6H6)Cr(CO)3$, and $(E)-\{(\eta 5-C5H4)CF=CF(\eta 5-C5H4)\}(\eta 5-C5H5)2Fe2 / L. J. Farrugia, C. Evans, D. Lentz, M. Roemer // Journal of the American Chemical Society. - 2008. - T. 131. - No. - C. 1251-1268.$

75. Mutual Influence of Cyclopentadienyl and Carbonyl Ligands in Cymantrene: QTAIM Study / A. O. Borissova, M. Y. Antipin, K. A. Lyssenko // The Journal of Physical Chemistry A. - 2009. - T. 113. - №40. - C. 10845-10851.

76. Towards the best model for H atoms in experimental charge-density refinement / A.
A. Hoser, P. M. Dominiak, K. Woźniak // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 2009. - T. 65. - №4. - C. 300-311.

77. Generalized X-Ray Scattering Factors / R. F. Stewart // The Journal of Chemical Physics. - 1969. - T. 51. - №10. - C. 4569-4577.

78. Bond lengths in organic and metal-organic compounds revisited: X—H bond lengths from neutron diffraction data / F. H. Allen, I. J. Bruno // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. - 2010. - T. 66. - №3. - C. 380-386.

79. Modeling of the nuclear parameters for H atoms in X-ray charge-density studies / A. Ø. Madsen, H. O. Sørensen, C. Flensburg, R. F. Stewart, S. Larsen // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 2004. - T. 60. - №6. - C. 550-561.

80. SHADE3 server: a streamlined approach to estimate H-atom anisotropic displacement parameters using periodic ab initio calculations or experimental information / A. Ø. Madsen, A. A. Hoser // Journal of Applied Crystallography. - 2014. - T. 47. - №6. - C. 2100-2104.

81. Estimated H-atom anisotropic displacement parameters: a comparison between different methods and with neutron diffraction results / P. Munshi, A. Ø. Madsen, M. A.

Spackman, S. Larsen, R. Destro // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 2008. - T. 64. - №4. - C. 465-475.

82. Importance of the consideration of anharmonic motion in charge-density studies: A comparison of variable-temperature studies on two explosives, RDX and HMX / V. V. Zhurov, E. A. Zhurova, A. I. Stash, A. A. Pinkerton // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 2011. - T. 67. - №2. - C. 160-173.

83. Testing the concept of hypervalency: Charge density analysis of K2SO4 / M. S. Schmøkel, S. Cenedese, J. Overgaard, M. R. Jørgensen, Y.-S. Chen, C. Gatti, D. Stalke, B. B. Iversen // Inorganic chemistry. - 2012. - T. 51. - №15. - C. 8607-8616.

84. The Gram–Charlier and multipole expansions in accurate X-ray diffraction studies: can they be distinguished? / P. Mallinson, T. Koritsanszky, E. Elkaim, N. Li, P. Coppens // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 1988. - T. 44. - №3. - C. 336-343.

85. Anharmonic motion in experimental charge density investigations / R. Herbst-Irmer, J. Henn, J. J. Holstein, C. B. Hübschle, B. Dittrich, D. Stern, D. Kratzert, D. Stalke // The Journal of Physical Chemistry A. - 2013. - T. 117. - №3. - C. 633-641.

86. Can X-ray data distinguish bonding effects from vibrational smearing? / F. Hirshfeld // Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. - 1976. - T. 32. - №2. - C. 239-244.

87. Hydrogen bond energetics from topological analysis of experimental electron densities: Recognising the importance of the promolecule / M. A. Spackman // Chemical physics letters. - 1999. - T. $301. - N_{\odot}5. - C. 425-429.$

88. On Quantum Chemical Topology / P. L. A. Popelier; peg. R. Chauvin, C. Lepetit, B. Silvi, E. Alikhani. // Applications of Topological Methods in Molecular Chemistry: Springer, 2016: Vol. 22. - 3319290223 - C. 23 - 52.

89. Bond paths as privileged exchange channels / A. M. Pendás, E. Francisco, M. A. Blanco, C. Gatti // Chemistry-A European Journal. - 2007. - T. 13. - №33. - C. 9362-9371.

90. A description of the chemical bond in terms of local properties of electron density and energy / D. Cremer, E. Kraka // Croat. Chem. Acta. - 1984. - T. 57. - №6. - C. 1259-1281.

91. Specific features of the extra strong intermolecular hydrogen bonds in crystals: Insights from the theoretical charge density analysis / M. Vener, E. Levina, A. Astakhov, V. Tsirelson // Chemical physics letters. - 2015. - T. 638. - C. 233-236.

92. On the possibility of kinetic energy density evaluation from the experimental electron-density distribution / Y. A. Abramov // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 1997. - T. 53. - №3. - C. 264-272.

93. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities / E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte // Chemical physics letters. - 1998. - T. 285. - №3. - C. 170-173.

94. From weak to strong interactions: a comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X–H···· F–Y systems / E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins // The Journal of Chemical Physics. - 2002. - T. 117. - №12. - C. 5529-5542.

95. Intermolecular Bonding Features in Solid Iodine / F. Bertolotti, A. V. Shishkina, A. Forni, G. Gervasio, A. I. Stash, V. G. Tsirelson // Crystal Growth & Design. - 2014. - T. 14. - №7. - C. 3587-3595.

96. How reliable are intermolecular interaction energies estimated from topological analysis of experimental electron densities? / M. A. Spackman // Crystal Growth & Design. - 2015. - T. 15. - №11. - C. 5624-5628.

97. Estimation of the Barrier to Rotation of Benzene in the (η6-C6H6) 2Cr Crystal via Topological Analysis of the Electron Density Distribution Function / K. A. Lyssenko, A. A. Korlyukov, D. G. Golovanov, S. Y. Ketkov, M. Y. Antipin // The Journal of Physical Chemistry A. - 2006. - T. 110. - №20. - C. 6545-6551.

98. The role of intermolecular H···· H and C···· H interactions in the ordering of [2.2] paracyclophane at 100 K: estimation of the sublimation energy from the experimental electron density function / K. A. Lyssenko, A. A. Korlyukov, M. Y. Antipin // Mendeleev Communications. - 2005. - T. 15. - N_{23} . - C. 90-92.

99. Carboranes: chemical concepts derived from the AIM study of the experimental and theoretical electron density distribution functions / I. Glukhov, K. Lyssenko, A. Korlyukov, M. Y. Antipin // Faraday discussions. - 2007. - T. 135. - C. 203-215.

100. Improving approximate determination of the noninteracting electronic kinetic energy density from electron density / A. A. Astakhov, A. I. Stash, V. G. Tsirelson // International Journal of Quantum Chemistry. - 2016. - T. 116. - №3. - C. 237-246.

101. Determination of the electron localization function from electron density / V. Tsirelson, A. Stash // Chemical physics letters. - 2002. - T. 351. - №1. - C. 142-148.

102. Analyzing experimental electron density with the localized-orbital locator / V. Tsirelson, A. Stash // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. - 2002. - T. 58. - $N_{2}5.$ - C. 780-785.

103. Binding entropy and its application to solids / V. G. Tsirelson, A. Nagy // The Journal of Physical Chemistry A. - 2009. - T. 113. - №31. - C. 9022-9029.

104. Refinement of metal d-orbital occupancies from X-ray diffraction data / E. D. Stevens, P. Coppens // Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. - 1979. - T. 35. - №4. - C. 536-539.

105. Generalized relations between d-orbital occupancies of transition-metal atoms and electron-density multipole population parameters from X-ray diffraction data / A. Holladay, P. Leung, P. Coppens // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 1983. - T. 39. - №3. - C. 377-387.

106. Dipole Moment Enhancement in Molecular Crystals from X-ray Diffraction Data /
M. A. Spackman, P. Munshi, B. Dittrich // ChemPhysChem. - 2007. - T. 8. - №14. - C.
2051-2063.

107. Combination of the exact potential and multipole methods (EP/MM) for evaluation of intermolecular electrostatic interaction energies with pseudoatom representation of molecular electron densities / A. Volkov, T. Koritsanszky, P. Coppens // Chemical physics letters. - 2004. - T. 391. - №1. - C. 170-175.

108. Charge density investigations on [2, 2]-paracyclophane–in data we trust / H. Wolf, M. R. Jørgensen, Y.-S. Chen, R. Herbst-Irmer, D. Stalke // Acta Crystallographica

Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. - 2015. - T. 71. - №1. - C. 10-19.

109. Normal probability plot analysis of error in measured and derived quantities and standard deviations / S. t. Abrahams, E. Keve // Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. - 1971. - T. 27. - N2. - C. 157-165.

110. Quantifying instrument errors in macromolecular X-ray data sets / K. Diederichs // Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography. - 2010. - T. 66. - №6. - C. 733-740.

111. More about systematic errors in charge-density studies / J. Henn, K. Meindl // Acta Cryst A. - 2014. - T. 70. - C. 499-513.

112. Statistical tests against systematic errors in data sets based on the equality of residual means and variances from control samples: theory and applications / J. Henn, K. Meindl // Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances. - 2015. - T. 71. - №2. - C. 203-211.

113. About systematic errors in charge-density studies / J. Henn, K. Meindl // Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances. - 2014. - T. 70. - №3. - C. 248-256.

114. Foundations of residual-density analysis / K. Meindl, J. Henn // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 2008. - T. 64. - №3. - C. 404-418.

115. Experimental charge-density studies: data reduction and model quality: the more the better? / R. Herbst-Irmer, D. Stalke // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. - 2017. - T. 73. - №4. - C. 531-543.

116. Verification of structural and electrostatic properties obtained by the use of different pseudoatom databases / J. M. Bąk, S. Domagała, C. Hübschle, C. Jelsch, B. Dittrich, P. M. Dominiak // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 2011. - T. 67. - №2. - C. 141-153.

117. An Atoms-In-Molecules study of the genetically-encoded amino acids: I. Effects of conformation and of tautomerization on geometric, atomic, and bond properties / C. F.

Matta, R. F. Bader // Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics. - 2000. - T. 40. - №2. - C. 310-329.

118. On Building a Data Bank of Transferable Experimental Electron Density Parameters Applicable to Polypeptides / V. Pichon-Pesme, C. Lecomte, H. Lachekar // The Journal of Physical Chemistry. - 1995. - T. 99. - №16. - C. 6242-6250.

119. 2, 2'-(Ethane-1, 2-diyl) bis [2-(5-bromothiophen-2-yl)-1, 3-dioxolane] at 100 K refined using a multipolar atom model / M. Ahmed, S. Noureen, P. C. Gros, B. Guillot, C. Jelsch // Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. - 2011. - T. 67. - №8. - C. 0329-0333.

120. Transferability of deformation densities among related molecules: atomic multipole parameters from perylene for improved estimation of molecular vibrations in naphthalene and anthracene / C. P. Brock, J. Dunitz, F. Hirshfeld // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. - 1991. - T. 47. - №5. - C. 789-797.

121. Transferability of multipole charge-density parameters: application to very high resolution oligopeptide and protein structures / C. Jelsch, V. Pichon-Pesme, C. Lecomte, A. Aubry // Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography. - 1998. - T. 54. - №6. - C. 1306-1318.

122. Ultra-high-resolution X-ray structure of proteins / C. Lecomte, B. Guillot, N. Muzet, V. Pichon-Pesme, C. Jelsch // Cellular and molecular life sciences. - 2004. - T. 61. - №7. - C. 774-782.

123. Charge-density analysis of a protein structure at subatomic resolution: the human aldose reductase case / B. Guillot, C. Jelsch, A. Podjarny, C. Lecomte // Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography. - 2008. - T. 64. - №5. - C. 567-588.

124. Electrostatic complementarity in an aldose reductase complex from ultra-high-resolution crystallography and first-principles calculations / N. Muzet, B. Guillot, C. Jelsch, E. Howard, C. Lecomte // Proceedings of the National Academy of Sciences. - 2003. - T. 100. - №15. - C. 8742-8747.

125. On the application of an experimental multipolar pseudo-atom library for accurate refinement of small-molecule and protein crystal structures / B. Zarychta, V. Pichon-

Pesme, B. Guillot, C. Lecomte, C. Jelsch // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 2007. - T. 63. - №2. - C. 108-125.

126. Topological analysis of hydrogen bonds and weak interactions in protein helices via transferred experimental charge density parameters / D. Liebschner, C. Jelsch, E. Espinosa, C. Lecomte, E. Chabriere, B. Guillot // The Journal of Physical Chemistry A. - 2011. - T. 115. - №45. - C. 12895-12904.

127. An improved experimental databank of transferable multipolar atom models– ELMAM2. Construction details and applications / S. Domagała, B. Fournier, D. Liebschner, B. Guillot, C. Jelsch // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 2012. - T. 68. - №3. - C. 337-351.

128. Structural analysis and multipole modelling of quercetin monohydrate–a quantitative and comparative study / S. Domagała, P. Munshi, M. Ahmed, B. Guillot, C. Jelsch // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. - 2011. - T. 67. - №1. - C. 63-78.

129. Topological Properties of Chemical Bonds from Static and Dynamic Electron Densities / S. Jagannatha Prathapa, J. Held, S. van Smaalen // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. - 2013. - T. 639. - №11. - C. 2047-2056.

130. Advances in protein and small-molecule charge-density refinement methods using MoPro / C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, C. Lecomte // Journal of Applied Crystallography. - 2005. - T. 38. - №1. - C. 38-54.

131. Transferability of multipole charge density parameters for supramolecular synthons: A new tool for quantitative crystal engineering / V. R. Hathwar, T. S. Thakur, T. N. G. Row, G. R. Desiraju // Crystal Growth & Design. - 2011. - T. 11. - №2. - C. 616-623.

132. Extending the supramolecular synthon based fragment approach (SBFA) for transferability of multipole charge density parameters to monofluorobenzoic acids and their cocrystals with isonicotinamide: importance of C–H··· O, C–H··· F, and F··· F intermolecular regions / V. R. Hathwar, T. S. Thakur, R. Dubey, M. S. Pavan, T. N. Guru Row, G. R. Desiraju // The Journal of Physical Chemistry A. - 2011. - T. 115. - $N_{2}45.$ - C. 12852-12863.

133. Crystal landscape in the orcinol: 4, 4'-bipyridine system: synthon modularity, polymorphism and transferability of multipole charge density parameters / R. Dubey, M. S. Pavan, T. Guru Row, G. R. Desiraju // IUCrJ. - 2014. - T. 1. - №1. - C. 8-18.

134. Crystal-field effects in 1-homoserine: Multipoles versus quantum chemistry / B. Dittrich, E. Sze, J. Holstein, C. Hübschle, D. Jayatilaka // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 2012. - T. 68. - №4. - C. 435-442.

135. Fourier transforms of Gaussian orbital products / G. Chandler, M. Spackman // Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. - 1978. - T. 34. - №2. - C. 341-343.

136. Metal- metal and metal- ligand bonding at a QTAIM catastrophe: a combined experimental and theoretical charge density study on the alkylidyne cluster Fe3 (μ -H)(μ -COMe)(CO) 10 / L. J. Farrugia, H. M. Senn // The Journal of Physical Chemistry A. - 2010. - T. 114. - No51. - C. 13418-13433.

137. The interplay between experiment and theory in charge-density analysis / P. Coppens, A. Volkov // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 2004. - T. 60. - N_{25} . - C. 357-364.

138. Topology of the Electron Density of d 0 Transition Metal Compounds at Subatomic Resolution / K. Batke, G. Eickerling // The Journal of Physical Chemistry A. - 2013. - T. 117. - №45. - C. 11566-11579.

139. Ab initio calculation of the structure factors and Compton profiles of cubic silicon carbide / D. Ayma, M. Rerat, R. Orlando, A. Lichanot // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 1998. - T. 54. - №6. - C. 1019-1027.

140. CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals / R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, C. Roetti, V. R. Saunders, C. M. Zicovich-Wilson // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. - 2005. - T. 220. - №5/6. - C. 571-573.

141. Theoretical structure factors and electron density of magnesite (MgCO3) / M. Catti, A. Pavese // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 1996. - T. 52. - №3. - C. 413-418.

142. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a planewave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Physical review B. - 1996. - T. 54. - №16. -C. 11169.

143. wien2k: An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties / P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, 2001.

144. Ab initio calculation of experimental structure factors for Ni (NH 3) 4 (NO 2) 2 / G. S. Chandler, B. N. Figgis, Z. Li // Physical Chemistry Chemical Physics. - 2000. - T. 2. - №17. - C. 3743-3751.

145. Electron density study of urea using TDS-corrected X-ray diffraction data: quantitative comparison of experimental and theoretical results / V. Zavodnik, A. Stash, V. Tsirelson, R. d. Vries, D. Feil // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. - 1999. - T. 55. - №1. - C. 45-54.

146. Hydrogen bonds in NH4F and NH4HF2 crystals. Comparison of electron density distribution obtained by X-ray diffraction and by quantum chemistry / S. J. van Reeuwijk, K. G. van Beek, D. Feil // The Journal of Physical Chemistry A. - 2000. - T. 104. - №46. - C. 10901-10912.

147. A topological analysis of charge densities in diamond, silicon and germanium crystals / Y. A. Abramov, F. Okamura // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 1997. - T. 53. - №2. - C. 187-198.

148. X-ray and electron diffraction study of MgO / V. Tsirelson, A. Avilov, Y. A. Abramov, E. Belokoneva, R. Kitaneh, D. Feil // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. - 1998. - T. 54. - №1. - C. 8-17.

149. Quantitative analysis of the electrostatic potential in rock-salt crystals using accurate electron diffraction data / V. Tsirelson, A. Avilov, G. Lepeshov, A. Kulygin, J. Stahn, U. Pietsch, J. Spence // The Journal of Physical Chemistry B. - 2001. - T. 105. - N21. - C. 5068-5074.

150. Evidence for electron density features that accompany the noble gases solidification / R. Boese, D. Bläser, O. Heinemann, Y. Abramov, V. Tsirelson, P. Blaha, K. Schwarz // The Journal of Physical Chemistry A. - 1999. - T. 103. - №31. - C. 6209-6213.

151. Net atomic charges and molecular dipole moments from spherical-atom X-ray refinements, and the relation between atomic charge and shape / P. Coppens, T. Guru Row, P. Leung, E. Stevens, P. t. Becker, Y. Yang // Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. - 1979. - T. 35. - $N_{\rm P}1.$ - C. 63-72.

152. Исследование строения кристаллов органических и элементоорганических соединений с помощью современных квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности / А. А. Корлюков, М. Ю. Антипин // Успехи химии. - 2012. - Т. 81. - №2. - С. 105-129.

153. Theoretical Charge Density Analysis and Nonlinear Optical Properties of Quasi-Planar 1-Aryl (hetaryl)-5-phenylpent-1-en-4-yn-3-ones / E. D. Voronova, A. A. Golovanov, K. Y. Suponitsky, I. V. Fedyanin, A. V. Vologzhanina // Crystal Growth & Design. - 2016. - T. 16. - №7. - C. 3859-3868.

154. On the origin of topological differences between experimental and theoretical crystal charge densities / A. Volkov, Y. Abramov, P. Coppens, C. Gatti // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 2000. - T. 56. - №4. - C. 332-339.

155. Comparative study of X-ray charge-density data on CoSb3 / M. S. Schmøkel, L. Bjerg, F. K. Larsen, J. Overgaard, S. Cenedese, M. Christensen, G. K. Madsen, C. Gatti, E. Nishibori, K. Sugimoto // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 2013. - T. 69. - №6. - C. 570-582.

156. Periodic projector augmented wave density functional calculations on the hexachlorobenzene crystal and comparison with the experimental multipolar charge density model / E. Aubert, S. Lebegue, M. Marsman, T. T. T. Bui, C. Jelsch, S. Dahaoui, E. Espinosa, J. G. Ángyán // The Journal of Physical Chemistry A. - 2011. - T. 115. - №50. - C. 14484-14494.

157. The Nature of Halogen… Halogen Interactions: A Model Derived from Experimental Charge-Density Analysis / T. T. T. Bui, S. Dahaoui, C. Lecomte, G. R. Desiraju, E. Espinosa // Angewandte Chemie International Edition. - 2009. - T. 48. - №21. - C. 3838-3841.

158. Charge Density Analysis and Topological Properties of Hal3-Synthons and Their Comparison with Competing Hydrogen Bonds / M. E. Brezgunova, E. Aubert, S. Dahaoui, P. Fertey, S. b. Lebègue, C. Jelsch, J. n. G. Ángyán, E. Espinosa // Crystal Growth & Design. - 2012. - T. 12. - №11. - C. 5373-5386.

159. Chalcogen bonding: experimental and theoretical determinations from electron density analysis. Geometrical preferences driven by electrophilic–nucleophilic interactions / M. E. Brezgunova, J. Lieffrig, E. Aubert, S. Dahaoui, P. Fertey, S. b. Lebègue, J. n. G. Ángyán, M. Fourmigué, E. Espinosa // Crystal Growth & Design. - 2013. - T. 13. - №8. - C. 3283-3289.

160. On the basis-set dependence of local and integrated electron density properties: Application of a new computer program for quantum-chemical density analysis / A. Volkov, T. Koritsanszky, M. Chodkiewicz, H. F. King // Journal of computational chemistry. - 2009. - T. 30. - $N_{2}9$. - C. 1379-1391.

161. Aspherical-atom scattering factors from molecular wave functions. 1. Transferability and conformation dependence of atomic electron densities of peptides within the multipole formalism / T. Koritsanszky, A. Volkov, P. Coppens // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 2002. - T. 58. - №5. - C. 464-472.

162. A theoretical databank of transferable aspherical atoms and its application to electrostatic interaction energy calculations of macromolecules / P. M. Dominiak, A. Volkov, X. Li, M. Messerschmidt, P. Coppens // Journal of chemical theory and computation. - 2007. - T. 3. - N_{01} . - C. 232-247.

163. Novel approaches to the experimental charge density of vitamin B12 / B. Dittrich,
T. Koritsanszky, A. Volkov, S. Mebs, P. Luger // Angewandte Chemie International Edition. - 2007. - T. 46. - №16. - C. 2935-2938.

164. On macromolecular refinement at subatomic resolution with interatomic scatterers / P. V. Afonine, R. W. Grosse-Kunstleve, P. D. Adams, V. Y. Lunin, A. Urzhumtsev // Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography. - 2007. - T. 63. - №11. - C. 1194-1197.

165. A simple approach to nonspherical electron densities by using invarioms / B.
Dittrich, T. Koritsánszky, P. Luger // Angewandte Chemie International Edition. - 2004.
- T. 43. - №20. - C. 2718-2721.

166. Ab initio quality electrostatic atomic and molecular properties including intermolecular energies from a transferable theoretical pseudoatom databank / A. Volkov, X. Li, T. Koritsanszky, P. Coppens // The Journal of Physical Chemistry A. - 2004. - T. 108. - №19. - C. 4283-4300.

167. A comparison between experimental and theoretical aspherical-atom scattering factors for charge-density refinement of large molecules / V. Pichon-Pesme, C. Jelsch,
B. Guillot, C. Lecomte // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 2004. - T. 60. - №3. - C. 204-208.

168. Response to the paper a comparison between experimental and theoretical aspherical-atom scattering factors for charge-density refinement of large molecules, by Pichon-Pesme, Jelsch, Guillot & Lecomte / A. Volkov, T. Koritsanszky, X. Li, P. Coppens // Acta Crystallographica-Section A-Foundations of Crystallography. - 2004. - T. 60. - N_{26} . - C. 638-639.

169. Combining crystallographic information and an aspherical-atom data bank in the evaluation of the electrostatic interaction energy in an enzyme–substrate complex: influenza neuraminidase inhibition / P. M. Dominiak, A. Volkov, A. P. Dominiak, K. N. Jarzembska, P. Coppens // Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography. - 2009. - T. 65. - №5. - C. 485-499.

170. New version of the theoretical databank of transferable aspherical pseudoatoms, UBDB2011–towards nucleic acid modelling / K. N. Jarzembska, P. M. Dominiak // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 2012. - T. 68. - №1. - C. 139-147.

171. Interplay of point multipole moments and charge penetration for intermolecular electrostatic interaction energies from the University at Buffalo pseudoatom databank model of electron density / S. A. Bojarowski, P. Kumar, P. M. Dominiak // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. - 2017. - T. 73. - №4. - C. 598-609.

172. A comparative study of transferable aspherical pseudoatom databank and classical force fields for predicting electrostatic interactions in molecular dimers / P. Kumar, S. A. Bojarowski, K. N. Jarzembska, S. Domagała, K. Vanommeslaeghe, A. D. MacKerell Jr, P. M. Dominiak // Journal of chemical theory and computation. - 2014. - T. 10. - №4. - C. 1652-1664.

173. Transferable aspherical atom model refinement of protein and DNA structures against ultrahigh-resolution X-ray data / M. Malinska, Z. Dauter // Acta Crystallographica Section D: Structural Biology. - 2016. - T. 72. - №6. - C. 770-779.

174. Yes, one can obtain better quality structures from routine X-ray data collection /
W. F. Sanjuan-Szklarz, A. A. Hoser, M. Gutmann, A. Ø. Madsen, K. Woźniak // IUCrJ.
2016. - T. 3. - №1. - C. 61-70.

175. Insight into Solid-State Entropy from Diffraction Data / A. Ø. Madsen, S. Larsen // Angewandte Chemie International Edition. - 2007. - T. 46. - №45. - C. 8609-8613.

176. Experimental charge-density study of paracetamol–multipole refinement in the presence of a disordered methyl group / J. M. Bąk, P. M. Dominiak, C. C. Wilson, K. Woźniak // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 2009. - T. 65. - №6. - C. 490-500.

177. Atomic and bond topological properties of the tripeptide 1-alanyl–1-alanyl–1-alanine based on its experimental charge density obtained at 20 K / E. Rödel, M. Messerschmidt, B. Dittrich, P. Luger // Organic & biomolecular chemistry. - 2006. - T. 4. - $N_{0}3$. - C. 475-481.

178. The invariom model and its application: refinement of D, L-serine at different temperatures and resolution / B. Dittrich, C. B. Hübschle, M. Messerschmidt, R. Kalinowski, D. Girnt, P. Luger // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 2005. - T. 61. - №3. - C. 314-320.

179. Electron densities by the maximum entropy method (MEM) for various types of prior densities: a case study on three amino acids and a tripeptide / S. J. Prathapa, S. Mondal, S. van Smaalen // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. - 2013. - T. 69. - №2. - C. 203-213.

180. Accurate charge density of the tripeptide Ala-Pro-Ala with the maximum entropy method (MEM): influence of data resolution / A. Hofmann, R. Kalinowski, P. Luger, S. van Smaalen // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. - 2007. - T. 63. - $N_{2}4$. - C. 633-643.

181. Fast electron density methods in the life sciences—a routine application in the future? / P. Luger // Organic & biomolecular chemistry. - 2007. - T. 5. - №16. - C. 2529-2540.

182. Invariom refinement of a new monoclinic solvate of thiostrepton at 0.64 Å resolution / K. Pröpper, J. Holstein, C. Hübschle, C. Bond, B. Dittrich // Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography. - 2013. - T. 69. - №8. - C. 1530-1539.

183. Revised electrostatics from invariom refinement of the 18-residue peptaibol antibiotic trichotoxin A50E / B. Dittrich, C. S. Bond, R. Kalinowski, M. Spackman, D. Jayatilaka // CrystEngComm. - 2010. - T. 12. - №8. - C. 2419-2423.

184. A simple procedure for the derivation of electron density based surfaces of drugreceptor complexes from a combination of X-ray data and theoretical calculations / S. Mebs, A. Lüth, P. Luger // Bioorganic & medicinal chemistry. - 2010. - T. 18. - №16. -C. 5965-5974.

185. Transferability of Atomic Multipoles in Amino Acids and Peptides for Various Density Partitions / M. Woińska, P. M. Dominiak // The Journal of Physical Chemistry A. - 2011. - T. 117. - №7. - C. 1535-1547.

186. Molecular Electrostatic Potentials from Invariom Point Charges / C. M. Wandtke, J. Lübben, B. Dittrich // ChemPhysChem. - 2016. - T. 17. - №14. - C. 2238-2246.

187. Modeling electrostatic effects in proteins / A. Warshel, P. K. Sharma, M. Kato, W.
W. Parson // Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Proteins and Proteomics. - 2006. T. 1764. - №11. - C. 1647-1676.

188. The generalized invariom database (GID) / B. Dittrich, C. Hübschle, K. Pröpper, F. Dietrich, T. Stolper, J. Holstein // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. - 2013. - T. 69. - №2. - C. 91-104.

189. Invarioms for improved absolute structure determination of light-atom crystal structures / B. Dittrich, M. Strumpel, M. Schäfer, M. Spackman, T. Koritsánszky // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 2006. - T. 62. - №3. - C. 217-223.

190. On enantiomorph-polarity estimation / H. Flack // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 1983. - T. 39. - №6. - C. 876-881.

191. Redetermination, invariom-model and multipole refinement of 1-ornithine hydrochloride / B. Dittrich, P. Munshi, M. Spackman // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. - 2007. - T. 63. - №3. - C. 505-509.

192. Improvement of anisotropic displacement parameters from invariom-model refinements for three L-hydroxylysine structures / B. Dittrich, J. McKinnon, J. Warren // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. - 2008. - T. 64. - №6. - C. 750-759.

193. On the temperature dependence of H-Uiso in the riding hydrogen model / J.
Lübben, C. Volkmann, S. Grabowsky, A. Edwards, W. Morgenroth, F. P. Fabbiani, G.
M. Sheldrick, B. Dittrich // Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances. - 2014. - T. 70. - №4. - C. 309-316.

194. Hydrogen ADPs with Cu Kα data? Invariom and Hirshfeld atom modelling of fluconazole / C. M. Orben, B. Dittrich // Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry. - 2014. - T. 70. - №6. - C. 580-583.

195. Accurate Bond Lengths to Hydrogen Atoms from Single-Crystal X-ray Diffraction by Including Estimated Hydrogen ADPs and Comparison to Neutron and QM/MM Benchmarks / B. Dittrich, J. Lübben, S. Mebs, A. Wagner, P. Luger, R. Flaig // Chemistry-A European Journal. - 2017. - T. 23. - №19. - C. 4605-4614.

196. PEANUT: Computer graphics program to represent atomic displacement parameters / W. Hummel, J. Hauser, H.-B. Bürgi // Journal of molecular graphics. - 1990. - T. 8. - №4. - C. 214-220.

197. Towards extracting the charge density from normal-resolution data / B. Dittrich, C. Hübschle, J. J. Holstein, F. P. Fabbiani // Journal of Applied Crystallography. - 2009. - T. 42. - №6. - C. 1110-1121.

198. How to easily replace the independent atom model–the example of bergenin, a potential anti-HIV agent of traditional Asian medicine / B. Dittrich, M. Weber, R. Kalinowski, S. Grabowsky, C. B. Hübschle, P. Luger // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. - 2009. - T. 65. - №6. - C. 749-756.

199. Transferability and reproducibility in electron-density studies–bond-topological and atomic properties of tripeptides of the type 1-alanyl-X1-alanine / S. Grabowsky, R. Kalinowski, M. Weber, D. Förster, C. Paulmann, P. Luger // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. - 2009. - T. 65. - №4. - C. 488-501.

200. Invariom modeling of ceftazidime pentahydrate: molecular properties from a 200 second synchrotron microcrystal experiment / C. Schürmann, K. Pröpper, T. Wagner, B. Dittrich // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. - 2012. - T. 68. - №3. - C. 313-317.

201. Electron densities of bexarotene and disila-bexarotene from invariom application: a comparative study / P. Luger, M. Weber, C. Hübschle, R. Tacke // Organic & biomolecular chemistry. - 2013. - T. 11. - №14. - C. 2348-2354.

202. Temperature dependence of rotational disorder in a non-standard amino acid from X-ray crystallography and molecular dynamics simulation / B. Dittrich, J. E. Warren, F. P. Fabbiani, W. Morgenroth, B. Corry // Physical Chemistry Chemical Physics. - 2009.
- T. 11. - №15. - C. 2601-2609.

203. Invariom modeling of disordered structures: case studies on a dipeptide, an amino acid, and cefaclor, a cephalosporin antibiotic / B. Dittrich, C. Schürmann, C. B. Hübschle // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. - 2016. - T. 231. - №12. - C. 725-736.

204. Can the interaction density be measured? The example of the non-standard amino acid sarcosine / B. Dittrich, M. Spackman // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 2007. - T. 63. - №5. - C. 426-436.

205. Aspherical-Atom Modeling of Coordination Compounds by Single-Crystal X-ray Diffraction Allows the Correct Metal Atom To Be Identified / B. Dittrich, C. M. Wandtke, A. Meents, K. Proepper, K. C. Mondal, P. P. Samuel, S. Amin, A. P. Singh, H. W. Roesky, N. Sidhu // ChemPhysChem. - 2015. - T. 16. - №2. - C. 412-419.

206. A feasibility study on obtaining d-orbital populations from aspherical-atom refinements on three spin crossover compounds / B. Dittrich, E. Ruf, T. Meller // Structural Chemistry. - 2017. - T. 28. - $N_{0}5$. - C. 1333-1342.

207. Electrostatic properties of nine fluoroquinolone antibiotics derived directly from their crystal structure refinements / J. J. Holstein, C. B. Hübschle, B. Dittrich // CrystEngComm. - 2012. - T. 14. - №7. - C. 2520-2531.

208. From a single molecule to molecular crystal architectures: Structural and energetic studies of selected uracil derivatives / K. N. Jarzembska, M. Kubsik, R. Kamiński, K. Woźniak, P. M. Dominiak // Crystal Growth & Design. - 2012. - T. 12. - №5. - C. 2508-2524.

209. The halogen bond / G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo // Chem. Rev. - 2016. - T. 116. - №4. - C. 2478-2601.

210. X-ray electron density investigation of chemical bonding in van der Waals materials / H. Kasai, K. Tolborg, M. Sist, J. Zhang, V. R. Hathwar, M. Ø. Filsø, S. Cenedese, K. Sugimoto, J. Overgaard, E. Nishibori // Nature Materials. - 2018. - C. 1.

211. Statistical analysis of multipole-model-derived structural parameters and chargedensity properties from high-resolution X-ray diffraction experiments / R. Kamiński, S. Domagała, K. N. Jarzembska, A. A. Hoser, W. F. Sanjuan-Szklarz, M. J. Gutmann, A. Makal, M. Malińska, J. Bąk, K. Wozńiak // Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances. - 2014. - T. 70. - №1. - C. 72-91.

212. Reproducibility and transferability of topological data: experimental charge density study of two modifications of 1-alanyl-1-tyrosyl-1-alanine / L. Chęcińska, S. Mebs, C. B. Hübschle, D. Förster, W. Morgenroth, P. Luger // Organic & biomolecular chemistry. - 2006. - T. 4. - №17. - C. 3242-3251.

213. Intermolecular hydrogen bond energies in crystals evaluated using electron density properties: DFT computations with periodic boundary conditions / M. Vener, A. Egorova, A. Churakov, V. Tsirelson // Journal of computational chemistry. - 2012. - T. 33. - №29. - C. 2303-2309.

214. Interrelation between H-bond and Pi-electron delocalization / L. Sobczyk, S. J. Grabowski, T. M. Krygowski // Chemical reviews. - 2005. - T. 105. - №10. - C. 3513-3560.

215. The conformations of alkanes adsorbed on zeolitic cations / E. A. Pidko, R. A. van Santen // ChemPhysChem. - 2006. - T. 7. - №8. - C. 1657-1660.

216. Interplay of bonding and geometry of the adsorption complexes of light alkanes within cationic faujasites. Combined spectroscopic and computational study / E. A. Pidko, J. Xu, B. L. Mojet, L. Lefferts, I. R. Subbotina, V. B. Kazansky, R. A. van Santen // The Journal of Physical Chemistry B. - 2006. - T. 110. - №45. - C. 22618-22627.

217. Estimation of Dissociation Energy in Donor- Acceptor Complex AuCl· PPh3 via Topological Analysis of the Experimental Electron Density Distribution Function / A.
O. Borissova, A. A. Korlyukov, M. Y. Antipin, K. A. Lyssenko // The Journal of Physical Chemistry A. - 2008. - T. 112. - №46. - C. 11519-11522.

218. Pseudosymmetry as viewed using charge density analysis / Y. V. Nelyubina, M. Y. Antipin, I. A. Cherepanov, K. A. Lyssenko // CrystEngComm. - 2010. - T. 12. - №1. - C. 77-81.

219. Probing Stereoelectronic Interactions in an O–N–O Unit by the Atomic Energies: Experimental and Theoretical Electron Density Study / Y. V. Nelyubina, K. A. Lyssenko // The Journal of Physical Chemistry A. - 2013. - T. 117. - №14. - C. 3084-3092.

220. Kristallographische Konsequenzen von Pseudosymmetrie in Kristallstrukturen / M.
Ruck // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. - 2000. - T. 215. - №3. - C. 148-156.

221. Cation– π and Lone Pair– π Interactions Combined in One: The First Experimental Evidence of (H3O-lp)+... π -System Binding in a Crystal / Y. V. Nelyubina, P. Y. Barzilovich, M. Y. Antipin, S. M. Aldoshin, K. A. Lyssenko // ChemPhysChem. - 2011. - T. 12. - No16. - C. 2895-2898.

222. Pseudosymmetry in Trinitropyrazole: The Cost of Error in Space-Group Determination / Y. V. Nelyubina, I. L. Dalinger, K. A. Lyssenko // Angewandte Chemie International Edition. - 2011. - T. 50. - №13. - C. 2892-2894.

223. Experimental charge density and electrostatic potential of triglycine / V. Pichon-Pesme, C. Lecomte // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. - 1998. - T. 54. - №4. - C. 485-493.

224. Charge density in Cu (glygly)(OH 2) $2 \cdot H 2$ O at 10 K and the reproducibility of atomic orbital populations / I. Bytheway, B. N. Figgis, A. N. Sobolev // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. - 2001. - No22. - C. 3285-3294.

225. The charge density distribution in a model compound of the catalytic triad in serine proteases / J. Overgaard, B. Schiøtt, F. K. Larsen, B. B. Iversen // Chemistry-A European Journal. - 2001. - T. 7. - №17. - C. 3756-3767.

226. Fundamental Properties and Nature of CH...O Interactions in Crystals on the Basis of Experimental and Theoretical Charge Densities. The Case of 3, 4-Bis (dimethylamino)-3-cyclobutene-1, 2-dione (DMACB) Crystal / C. Gatti, E. May, R. Destro, F. Cargnoni // The Journal of Physical Chemistry A. - 2002. - T. 106. - №11. - C. 2707-2720.

227. Influence of crystal effects on molecular charge densities in a study of 9-ethynyl-9-fluorenol / J. Overgaard, M. P. Waller, J. A. Platts, D. E. Hibbs // The Journal of Physical Chemistry A. - 2003. - T. 107. - №50. - C. 11201-11208.

228. Exploring the Lower Limit in Hydrogen Bonds: Analysis of Weak C– H...O and C– H... π Interactions in Substituted Coumarins from Charge Density Analysis / P. Munshi, T. N. Guru Row // The Journal of Physical Chemistry A. - 2005. - T. 109. - N $_{2}$.

229. Topological analysis of charge density distribution in concomitant polymorphs of 3-acetylcoumarin, a case of packing polymorphism / P. Munshi, T. N. Guru Row // Crystal Growth & Design. - 2006. - T. 6. - №3. - C. 708-718.

230. The role of molecular association in the formation of crystals with Z'> 1 of some hydroxy-containing compounds / L. Kuleshova, M. Y. Antipin, I. Komkov // Journal of Molecular Structure. - 2003. - T. 647. - №1. - C. 41-51.

231. The nature of the O—O bond in hydroperoxides / K. Lysenko, M. Y. Antipin, V. Khrustalev // Russian chemical bulletin. - 2001. - T. 50. - №9. - C. 1539-1549.

232. Stereoelectronic Effects in N– C– S and N– N– C Systems: Experimental and ab Initio AIM Study / I. S. Bushmarinov, M. Y. Antipin, V. R. Akhmetova, G. R. Nadyrgulova, K. A. Lyssenko // The Journal of Physical Chemistry A. - 2008. - T. 112. - N 22. - C. 5017-5023.

233. A case of structure determination using pseudosymmetry / S. Radaev, J. Agniswamy, P. D. Sun // Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography.
2009. - T. 65. - №12. - C. 1334-1340.

234. Troublesome crystal structures: prevention, detection, and resolution / R. L. Harlow // JOURNAL OF RESEARCH-NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. - 1996. - T. 101. - C. 327-340.

235. Selective Preparation of 3, 4, 5-Trinitro-1H-Pyrazole: A Stable All-Carbon-Nitrated Arene / G. Hervé, C. Roussel, H. Graindorge // Angewandte Chemie. - 2010. -T. 122. - №18. - C. 3245-3249.

236. Structure and energy in organic crystals with two molecules in the asymmetric unit: causality or chance? / A. Gavezzotti // CrystEngComm. - 2008. - T. 10. - №4. - C. 389-398.

237. Interactions between nitrate ions and their effect on charge redistribution in pentaerythrityltetraammonium tetranitrate crystal / Y. V. Nelyubina, M. Y. Antipin, K. Lyssenko // Russian chemical bulletin. - 2009. - T. 58. - №4. - C. 751-757.

238. The structure and properties of phenol-2, 4-disulfonic acid dihydrate / A. Pisareva, G. Shilov, A. Karelin, Y. A. Dobrovolsky // Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry. - 2008. - T. 82. - №3. - C. 355-363.

239. The structure of the H3O+ hydronium ion in benzene / E. S. Stoyanov, S. P. Hoffmann, K.-C. Kim, F. S. Tham, C. A. Reed // Journal of the American Chemical Society. - 2005. - T. 127. - №21. - C. 7664-7665.

240. Cation-π interactions in gaseous ω-phenylalkyloxonium ions / B. Chiavarino, M.
E. Crestoni, S. Fornarini // International Journal of Mass Spectrometry. - 2004. - T. 235.
- №2. - C. 145-154.

241. Behavior of the eigen form of hydronium at the air/water interface / B. Jagoda-Cwiklik, L. Cwiklik, P. Jungwirth // The Journal of Physical Chemistry A. - 2011. - T. 115. - №23. - C. 5881-5886.

242. A high-pressure form of sulfuric acid monohydrate as determined by X-ray and neutron diffraction / F. P. Fabbiani, D. R. Allan, A. Dawson, D. J. Francis, W. G. Marshall, C. R. Pulham // Inorganica Chimica Acta. - 2008. - T. 361. - №2. - C. 487-494.

243. The role of H-bonds in charge transfer in the crystal of 1, 5-naphthalenedisulfonic acid tetrahydrate / K. A. Lyssenko, P. Y. Barzilovich, S. M. Aldoshin, M. Y. Antipin, Y. A. Dobrovolsky // Mendeleev Communications. - 2008. - T. 18. - N_{06} . - C. 312-314. **244.** The cation- π interaction / J. C. Ma, D. A. Dougherty // Chemical reviews. - 1997. - T. 97. - N_{05} . - C. 1303-1324.

245. Experimental evidence for alkali metal cation– π interactions / G. W. Gokel, S. L. De Wall, E. S. Meadows // European journal of organic chemistry. - 2000. - T. 2000. - No17. - C. 2967-2978.

246. Can Lone Pairs Bind to a π System? The Water...Hexafluorobenzene Interaction / J. P. Gallivan, D. A. Dougherty // Organic letters. - 1999. - T. 1. - No1. - C. 103-106.

247. Lone pair– aromatic interactions: To stabilize or not to stabilize / M. Egli, S. Sarkhel // Accounts of Chemical Research. - 2007. - T. 40. - №3. - C. 197-205.

248. Lone pair– π interactions: a new supramolecular bond? / T. J. Mooibroek, P. Gamez, J. Reedijk // CrystEngComm. - 2008. - T. 10. - No11. - C. 1501-1515.

249. Experimental evidence for interactions between anions and electron-deficient aromatic rings / O. B. Berryman, D. W. Johnson // Chemical Communications. - 2009. - №22. - C. 3143-3153.

250. Low Energy Barrier Proton Transfer in Protonated Benzene– Water Complex / E.
S. Kryachko, M. T. Nguyen // The Journal of Physical Chemistry A. - 2001. - T. 105. - №1. - C. 153-155.

251. Why oxonium cation in the crystal phase is a bad acceptor of hydrogen bonds: a charge density analysis of potassium oxonium bis (hydrogensulfate) / Y. V. Nelyubina,

S. I. Troyanov, M. Y. Antipin, K. A. Lyssenko // The Journal of Physical Chemistry A. - 2009. - T. 113. - №17. - C. 5151-5156.

252. ELF: The electron localization function / A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler // Angewandte Chemie International Edition. - 1997. - T. 36. - №17. - C. 1808-1832.

253. Transport in proton conductors for fuel-cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology / K.-D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster // Chemical reviews. - 2004. - T. 104. - №10. - C. 4637-4678.

254. Charge transfer and hydrogen bond energy in glycinium salts / K. Lyssenko, P. Y. Barzilovich, Y. V. Nelyubina, E. Astaf'ev, M. Y. Antipin, S. Aldoshin // Russian chemical bulletin. - 2009. - T. 58. - №1. - C. 31-40.

255. Charge density study of the polymorphs of p-nitrophenol / G. Kulkarni, P. Kumaradhas, C. Rao // Chemistry of materials. - 1998. - T. 10. - №11. - C. 3498-3505.

256. An Experimental Charge Density Study of the Effect of the Noncentric Crystal Field on the Molecular Properties of Organic NLO Materials / R. Srinivasa Gopalan, G. U. Kulkarni, C. N. R. Rao // ChemPhysChem. - 2000. - T. 1. - №3. - C. 127-135.

257. The experimental electron density in polymorphs A and B of the anti-ulcer drug famotidine / J. Overgaard, D. E. Hibbs // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 2004. - T. 60. - №5. - C. 480-487.

258. Experimental and Theoretical Charge Density Study of Polymorphic Isonicotinamide– Oxalic Acid Molecular Complexes with Strong O… H… N Hydrogen Bonds / M. Schmidtmann, L. J. Farrugia, D. S. Middlemiss, M. J. Gutmann, G. J. McIntyre, C. C. Wilson // The Journal of Physical Chemistry A. - 2009. - T. 113. - №50. - C. 13985-13997.

259. Experimental and theoretical charge density analysis of polymorphic structures: the case of coumarin 314 dye / P. Munshi, C. Jelsch, V. R. Hathwar, T. N. Guru Row // Crystal Growth & Design. - 2010. - T. 10. - №4. - C. 1516-1526.

260. Charge Densities of Two Polymorphs of Hydrated 1, 8-Bis (dimethylamino) naphthalene Hydrochloride Similarities and Differences / A. A. Hoser, Ł. Dobrzycki,

M. J. Gutmann, K. Wozniak // Crystal Growth & Design. - 2010. - T. 10. - №12. - C. 5092-5104.

261. "Higher density does not mean higher stability" mystery of paracetamol finally unraveled / Y. V. Nelyubina, I. V. Glukhov, M. Y. Antipin, K. A. Lyssenko // Chemical Communications. - 2010. - T. 46. - №20. - C. 3469-3471.

262. From "Loose" to "Dense" Crystalline Phases of Calcium Carbonate through "Repulsive" Interactions: An Experimental Charge-Density Study / Y. V. Nelyubina, K. A. Lyssenko // Chemistry-A European Journal. - 2012. - T. 18. - №40. - C. 12633-12636.

263. Extremely short halogen bond: the nature and energy of iodine–oxygen interactions in crystalline iodic acid / Y. V. Nelyubina, M. Y. Antipin, K. A. Lyssenko // Mendeleev Communications. - 2011. - T. 5. - N 21. - C. 250-252.

264. Charge density analysis of two polymorphs of antimony (III) oxide / A. E. Whitten, B. Dittrich, M. A. Spackman, P. Turner, T. C. Brown // Dalton Transactions. - 2004. - №1. - C. 23-29.

265. γ-HIO3–a Metastable, Centrosymmetric Polymorph of Iodic Acid / A. Fischer, M. Lindsjö // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. - 2005. - T. 631. - №9. - C. 1574-1576.

266. The crystal structure of iodic acid / M. T. Rogers, L. Helmholz // Journal of the American Chemical Society. - 1941. - T. 63. - №1. - C. 278-284.

267. A Single—Crystal Neutron Diffraction Study of H103 at 295 and 30 K and of D1O3 at 295 K / K. Stahl, M. Szafranskib. - 1992.

268. Crystal structure of lanthanum triiodate iodic acid, La (IO3) 3 (HIO3) / M. B. Taouti, A. Gacemi, D. Benbertal, I. Gautier-Luneau // Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures. - 2008. - T. 223. - №3. - C. 179-180.

269. Intercalation of iodic acid into the layered uranyl iodate, UO2 (IO3) 2 (H2O) / J. Ling, T. E. Albrecht-Schmitt // Inorganic chemistry. - 2007. - T. 46. - №2. - C. 346-347.
270. On the accuracy of theoretically and experimentally determined electron densities of polar bonds / J. Henn, D. Ilge, D. Leusser, D. Stalke, B. Engels // The Journal of Physical Chemistry A. - 2004. - T. 108. - №43. - C. 9442-9452.

271. The Nature of the Chemical Bond in Linear Three-Body Systems: From I3–to Mixed Chalcogen/Halogen and Trichalcogen Moieties / M. C. Aragoni, M. Arca, F. A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, A. Mancini // Bioinorganic chemistry and applications. - 2007. - T. 2007.

272. Experimental and theoretical study of the transannular intramolecular interaction and cage effect in the atrane framework of boratrane and 1-methylsilatrane / A. A. Korlyukov, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, V. N. Kirin, E. A. Chernyshev, S. P. Knyazev // Inorganic chemistry. - 2002. - T. 41. - №20. - C. 5043-5051.

273. Molecular Structure of 1-Germatrahol and its Complex With Chloroform / M. Voronkov, A. Korlyukov, É. Zelbst, S. Knyazev, E. Chernyshev, M. Y. Antipin // Journal of Structural Chemistry. - 2010. - T. 51. - №4. - C. 719-724.

274. Anion coordination and anion-templated assembly under halogen bonding control /
P. Metrangolo, T. Pilati, G. Terraneo, S. Biella, G. Resnati // CrystEngComm. - 2009. T. 11. - №7. - C. 1187-1196.

275. Halogen bonding: the σ-hole / T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer // Journal of molecular modeling. - 2007. - T. 13. - №2. - C. 291-296.

276. Unexpected "amphoteric" character of the halogen bond: The charge density study of the co-crystal of N-methylpyrazine iodide with I 2 / Y. V. Nelyubina, M. Y. Antipin, D. S. Dunin, V. Y. Kotov, K. A. Lyssenko // Chemical Communications. - 2010. - T. 46. - №29. - C. 5325-5327.

277. Halogen bonding based recognition processes: a world parallel to hydrogen bonding / P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnati // Accounts of Chemical Research. - 2005. - T. 38. - №5. - C. 386-395.

278. Halogen bonded supramolecular complexes and networks / K. Rissanen // CrystEngComm. - 2008. - T. 10. - №9. - C. 1107-1113.

279. Experimental electron density study of the supramolecular aggregation between 4, 4'-dipyridyl-N, N'-dioxide and 1, 4-diiodotetrafluorobenzene at 90 K / R. Bianchi, A. Forni, T. Pilati // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. - 2004. - T. 60. - N_{25} . - C. 559-568.
280. Crystal structure of IO2F / R. Minkwitz, M. Berkei, R. Ludwig // Inorganic chemistry. - 2001. - T. 40. - №25. - C. 6493-6495.

281. Crystal and molecular structure of xenon trioxide / D. H. Templeton, A. Zalkin, J. Forrester, S. M. Williamson // Journal of the American Chemical Society. - 1963. - T. 85. - №6. - C. 817-817.

282. Polymorphism of paracetamol: Relative stability of the monoclinic and orthorhombic phase revisited by sublimation and solution calorimetry / G. Perlovich, T. Volkova, A. Bauer-Brandl // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. - 2007. - T. 89. - N 3. - C. 767-774.

283. Solid-state characterization of paracetamol metastable polymorphs formed in binary mixtures with hydroxypropylmethylcellulose / A. Rossi, A. Savioli, M. Bini, D. Capsoni, V. Massarotti, R. Bettini, A. Gazzaniga, M. E. Sangalli, F. Giordano // Thermochimica acta. - 2003. - T. 406. - №1. - C. 55-67.

284. Organic Chemical Crystallography / A. Kitaigorodskii. - New York: Consultants Bureau, 1961.

285. Molecular understanding of the compaction behavior of indomethacin polymorphs / K. S. Khomane, P. K. More, G. Raghavendra, A. K. Bansal // Molecular pharmaceutics. - 2013. - T. 10. - №2. - C. 631-639.

286. A new pure paracetamol for direct compression: the orthorhombic form / P. Di Martino, A. Guyot-Hermann, P. Conflant, M. Drache, J. Guyot // International journal of pharmaceutics. - 1996. - T. 128. - №1-2. - C. 1-8.

287. Charge density and electrostatic potential analyses in paracetamol / N. Bouhmaida,
F. Bonhomme, B. Guillot, C. Jelsch, N. E. Ghermani // Acta Crystallographica Section
B: Structural Science. - 2009. - T. 65. - №3. - C. 363-374.

288. Design strategies in mineralized biological materials / S. Weiner, L. Addadi // Journal of Materials Chemistry. - 1997. - T. 7. - №5. - C. 689-702.

289. Thermal expansion of synthetic aragonite condensed review of elastic properties / A. Lucas, M. Mouallem-Bahout, C. Carel, J. Gaudé, M. Matecki // Journal of Solid State Chemistry. - 1999. - T. 146. - №1. - C. 73-78.

290. Structural, electronic, and optical properties of CaCO 3 aragonite / S. Medeiros, E. Albuquerque, F. Maia, E. Caetano, V. Freire // Chemical physics letters. - 2006. - T. 430. - №4. - C. 293-296.

291. Lattice energies and unit cell volumes of complex ionic solids / L. Glasser, H. D.
B. Jenkins // Journal of the American Chemical Society. - 2000. - T. 122. - №4. - C.
632-638.

292. Modeling the Thermal Decomposition of Solids on the Basis of Lattice Energy Changes: Part 1: Alkaline–Earth Carbonates / A. de La Croix, R. B. English, M. E. Brown, L. Glasser // Journal of Solid State Chemistry. - 1998. - T. 137. - №2. - C. 332-345.

293. The role of sulfate groups in controlling CaCO 3 polymorphism / L. Fernández-Díaz, Á. Fernández-González, M. Prieto // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 2010. - T. 74. - №21. - C. 6064-6076.

294. A calcite--> aragonite-type phase transition in CdCO3 / L.-g. Liu, C.-C. Lin // American Mineralogist. - 1997. - T. 82. - №5. - C. 643-646.

295. Zur Stereochemie der Karbonate / J. Zemann // Fortschritte der Mineralogie. - 1981. - T. 59. - №1. - C. 95-116.

296. Ion-molecular Crystals as Inclusion Compounds: Van der Waals Contacts in Ionic Carbonates / P. M. Zorky, O. V. Grineva // Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry. - 2004. - T. 48. - №1. - C. 81-90.

297. Influence of the mechanical treatment on the structure and the thermal stability of alkaline-earth carbonates / J. Criado, M. Dianez, J. Morales // Journal of materials science. - 2004. - T. 39. - №16. - C. 5189-5193.

298. Анион-анионные взаимодействия: природа, энергия, роль в формировании кристаллов / Ю. В. Нелюбина, М. Ю. Антипин, К. А. Лысенко // Успехи химии. - 2010. - Т. 79. - №3. - С. 195-217.

299. Hydrogen–hydrogen bonding in biphenyl revisited / J. Hernández-Trujillo, C. F. Matta // Structural Chemistry. - 2007. - T. 18. - №6. - C. 849-857.

300. Hydrogen–hydrogen bonding: a stabilizing interaction in molecules and crystals / C. F. Matta, J. Hernández-Trujillo, T. H. Tang, R. F. Bader // Chemistry-A European Journal. - 2003. - T. 9. - №9. - C. 1940-1951.

301. Hydrogen Bonding-New Insight / C. Matta; peg. S. Grabowski. // Challenges and advances in Computational Chemistry and Physics: Springer New York, 2006 - C.

302. Hydrogen–Hydrogen Bonding in Planar Biphenyl, Predicted by Atoms-In-Molecules Theory, Does Not Exist / J. Poater, M. Solà, F. M. Bickelhaupt // Chemistry-A European Journal. - 2006. - T. 12. - №10. - C. 2889-2895.

303. Pauli repulsions exist only in the eye of the beholder / R. F. Bader // Chemistry-A European Journal. - 2006. - T. 12. - №10. - C. 2896-2901.

304. X-ray study of the electron density in calcite, CaCO3 / E. Maslen, V. Streltsov, N. Streltsova // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. - 1993. - T. 49. - №4.
- C. 636-641.

305. Electron density and optical anisotropy in rhombohedral carbonates. III. Synchrotron X-ray studies of CaCO3, MgCO3 and MnCO3 / E. Maslen, V. Streltsov, N. Streltsova, N. Ishizawa // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. - 1995. - T. 51. - №6. - C. 929-939.

306. Temperature dependence of the structural parameters in the transformation of aragonite to calcite, as determined from in situ synchrotron powder X-ray-diffraction data / S. M. Antao, I. Hassan // The Canadian Mineralogist. - 2010. - T. 48. - №5. - C. 1225-1236.

307. Lattice potential energies for calcite, aragonite and vaterite: Estimation of the charge distribution on the carbonate ion, the enthalpy of formation, Δ Hf°(CO32–)(g) and the enthalpy of solvation, Δ Hsolv°(CO32–)(g) of the gaseous CO32– ion / H. Jenkins, K. Pratt, B. Smith, T. Waddington // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. - 1976. - T. 38. - No. - C. 371-377.

308. The four-center charge distribution of the carbonate ion and the lattice energies of calcite and aragonite / P. S. Yuen, M. Lister, S. Nyburg // The Journal of Chemical Physics. - 1978. - T. 68. - №4. - C. 1936-1941.

309. Surface structure and morphology of calcium carbonate polymorphs calcite, aragonite, and vaterite: an atomistic approach / N. H. de Leeuw, S. C. Parker // The Journal of Physical Chemistry B. - 1998. - T. 102. - №16. - C. 2914-2922.

310. Lattice-dynamical estimation of atomic displacement parameters in carbonates: calcite and aragonite CaCO3, dolomite CaMg (CO3) 2 and magnesite MgCO3 / T. Pilati, F. Demartin, C. Gramaccioli // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. - 1998. - T. 54. - №5. - C. 515-523.

311. Оценка роли «разбавления» в формировании ионных кристаллов на основе анализа распределения электронной плотности для двух сольватоморфов аммонийной соли 3, 5-динитро-4-аминопиразола / Ю. Нелюбина, И. Далингер, К. Лысенко // Известия Академии наук. Серия химическая. - 2013. - №8. - С. 1707-1707.

312. Chemical bonding and intermolecular interactions in energetic materials: 1, 3, 4-Trinitro-7, 8-diazapentalene / Y.-S. Chen, A. I. Stash, A. A. Pinkerton // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. - 2007. - T. 63. - №2. - C. 309-318.

313. Charge-density studies of energetic materials: CL-20 and FOX-7 / A. Meents, B. Dittrich, S. Johnas, V. Thome, E. Weckert // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. - 2008. - T. 64. - №1. - C. 42-49.

314. Energetic Materials, Part 2. Detonation, Combustion. / P. Politzer, J. Murray. - Amsterdam: Elsevier, 2004.

315. Energy aspect of the chemical bonding peculiarities in the crystal of sodium iodide dihydrate / Y. V. Nelyubina, M. Y. Antipin, K. A. Lyssenko // CrystEngComm. - 2007.
- T. 9. - №8. - C. 632-635.

316. Молекулярные кристаллы / А. Китайгородский. - Москва: Наука. Главная ред. физ.-мат. лит, 1971.

317. The Dark Side of Hydrogen Bonds in the Design of Optical Materials: A Charge-Density Perspective / Y. V. Nelyubina, L. N. Puntus, K. A. Lyssenko // Chemistry-A European Journal. - 2014. - T. 20. - №10. - C. 2860-2865. **318.** The effect of the lanthanoid contraction on the nonaaqualanthanoid (III) tris (trifluoromethanesulfonates) / A. Chatterjee, E. Maslen, K. Watson // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. - 1988. - T. 44. - №4. - C. 381-386.

319. Electron densities in crystals of nonaaqualanthanoid (III) tris (trifluoromethanesulfonates) / A. Chatterjee, E. Maslen, K. Watson // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. - 1988. - T. 44. - №4. - C. 386-395.

320. Photochemistry and photophysics of coordination compounds: lanthanides / J. P. Leonard, C. B. Nolan, F. Stomeo, T. Gunnlaugsson. // Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II: Springer, 2007 - C. 1-43.

321. Luminescent chemical and physical sensors based on lanthanide complexes / C. Spangler, M. Schäferling. // Lanthanide Luminescence: Springer, 2010 - C. 235-262.

322. Getting excited about lanthanide complexation chemistry / D. Parker, J. G. Williams // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. - 1996. - №18. - C. 3613-3628.

323. Pathways of radiative and radiationless transitions in europium(III) solutions. The role of high energy vibrations / Y. Haas, G. Stein // The Journal of Physical Chemistry. - 1971. - T. 75. - №24. - C. 3677-3681.

324. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences / S. V. Eliseeva,J.-C. G. Bünzli // Chemical Society Reviews. - 2010. - T. 39. - №1. - C. 189-227.

325. Guest-Driven Luminescence: Lanthanide-Based Host–Guest Systems with Bimodal Emissive Properties Based on a Guest-Driven Approach / P. Wang, J. P. Ma, Y. B. Dong // Chemistry-A European Journal. - 2009. - T. 15. - №40. - C. 10432-10445.
326. Intermolecular interactions as actors in energy-transfer processes in lanthanide complexes with 2, 2'-bipyridine / L. N. Puntus, K. A. Lyssenko, I. S. Pekareva, J.-C. G. Bünzli // The Journal of Physical Chemistry B. - 2009. - T. 113. - №27. - C. 9265-9277.
327. The crystallized solvent could influence the lanthanide water bonding? / G. Bombieri, N. Marchini, S. Ciattini, A. Mortillaro, S. Aime // Inorganica Chimica Acta. - 2006. - T. 359. - №10. - C. 3405-3411.

328. The effects of intramolecular H-bond formation on the stability constant and water exchange rate of the Gd (III)-diethylenetriamine-N'-(3-amino-1, 1-

propylenephosphonic)-N, N, N ", N "-tetraacetate complex / Z. Baranyai, E. Gianolio, K. Ramalingam, R. Swenson, R. Ranganathan, E. Brücher, S. Aime // Contrast media & molecular imaging. - 2007. - T. 2. - №2. - C. 94-102.

329. Heteroleptic poly (pyrazolyl) borate derivatives of the lanthanides. Structural and electronic spectral studies of some salicylaldehyde complexes / R. G. Lawrence, C. J. Jones, R. A. Kresinski // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. - 1996. - $N_{2}4$. - C. 501-507.

330. A comprehensive theoretical view of the bonding in actinide molecular complexes / L. Petit, L. Joubert, P. Maldivi, C. Adamo // Journal of the American Chemical Society. - 2006. - T. 128. - №7. - C. 2190-2191.

331. [An (H2O) 9](CF3SO3) 3 (An= U–Cm, Cf): Exploring Their Stability, Structural Chemistry, and Magnetic Behavior by Experiment and Theory / C. Apostolidis, B. Schimmelpfennig, N. Magnani, P. Lindqvist-Reis, O. Walter, R. Sykora, A. Morgenstern, E. Colineau, R. Caciuffo, R. Klenze // Angewandte Chemie International Edition. - 2010. - T. 49. - №36. - C. 6343-6347.

332. Structural Analysis of Nine-Coordinate Lanthanide Complexes: Steric Control of the Metal– Water Distance Across the Series / D. Parker, H. Puschmann, A. S. Batsanov, K. Senanayake // Inorganic chemistry. - 2003. - T. 42. - №26. - C. 8646-8651.

333. On the role of the counter-ion in defining water structure and dynamics: order, structure and dynamics in hydrophilic and hydrophobic gadolinium salt complexes / A. L. Thompson, D. Parker, D. A. Fulton, J. A. Howard, S. U. Pandya, H. Puschmann, K. Senanayake, P. A. Stenson, A. Badari, M. Botta // Dalton Transactions. - 2006. - №47. - C. 5605-5616.

334. Density functional and basis set dependence of hydrated Ln (III) properties / A. E. Clark // Journal of chemical theory and computation. - 2008. - T. 4. - №5. - C. 708-718. **335.** Особенности связывания металл-лиганд в тринитратных комплексах европия с точки зрения сравнительного анализа распределения электронной плотности в кристаллах / И. Ананьев, Ю. Нелюбина, Л. Пунтус, К. Лысенко, И. Еременко // Известия Академии наук. Серия химическая. - 2016. - №5. - С. 1178-1188.

336. Conformational characterization of lanthanide (III)– DOTA complexes by ab Initio investigation in vacuo and in aqueous solution / U. Cosentino, A. Villa, D. Pitea, G. Moro, V. Barone, A. Maiocchi // Journal of the American Chemical Society. - 2002. - T. 124. - №17. - C. 4901-4909.

337. Nature of H-bonding in clusters, liquids, and enzymes: an ab initio, natural bond orbital perspective / F. Weinhold // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. - 1997. - T. 398. - C. 181-197.

338. Calculation of Clathrate-Like Water Clusters Including H2O-Buckminsterfullerene
/ R. Ludwig, A. Appelhagen // Angewandte Chemie International Edition. - 2005. - T.
44. - №5. - C. 811-815.

339. Structure and stability of water clusters (H2O) n, n = 8-20: An ab initio investigation / S. Maheshwary, N. Patel, N. Sathyamurthy, A. D. Kulkarni, S. R. Gadre // The Journal of Physical Chemistry A. - 2001. - T. 105. - No46. - C. 10525-10537.

340. Ion-solvent interaction. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure / H. S. Frank, W.-Y. Wen // Discussions of the Faraday Society. - 1957. - T. 24. - C. 133-140.

341. Water Clusters in Crystal: Beyond the "Hydrogen-Bonding Graphs" / K. A. Lyssenko, Y. V. Nelyubina, R. Kostyanovsky, M. Y. Antipin // ChemPhysChem. - 2006. - T. 7. - №12. - C. 2453-2455.

342. Calculated lanthanide contractions for molecular trihalides and fully hydrated ions: The contributions from relativity and 4f-shell hybridization / C. Clavaguéra, J.-P. Dognon, P. Pyykkö // Chemical physics letters. - 2006. - T. 429. - №1. - C. 8-12.

343. The ionic hydrogen bond / M. Meot-Ner // Chemical reviews. - 2005. - T. 105. - №1. - C. 213-284.

344. Interpretation of europium (III) spectra / K. Binnemans // Coordination chemistry reviews. - 2015. - T. 295. - C. 1-45.

345. Theoretical insights into hydrogen bonding and its influence on the structural and spectral properties of aquo palladium (II) complexes: cis-[(dppp) Pd (H2O) 2] 2+, cis-[(dppp) Pd (H2O)(OSO2CF3)]+(OSO2CF3)-, and cis-[(dppp) Pd (H2O) 2]

2+(OSO2CF3)- 2 / G.-J. Zhao, K.-L. Han, P. J. Stang // Journal of chemical theory and computation. - 2009. - T. 5. - №8. - C. 1955-1958.

346. Juangodoyite, Na2Cu (CO3) 2, a new mineral from the Santa Rosa mine, Atacama desert, Chile / J. Schlüter, D. Pohl // Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen: Journal of Mineralogy and Geochemistry. - 2005. - T. 182. - №1. - C. 11-14.

347. Extremely Long Cu… O Contact as a Possible Pathway for Magnetic Interactions in Na2Cu (CO3) 2 / Y. V. Nelyubina, A. A. Korlyukov, I. V. Fedyanin, K. A. Lyssenko // Inorganic chemistry. - 2013. - T. 52. - №24. - C. 14355-14363.

348. Electron Density Distribution of an Oxamato Bridged Mn (II)– Cu (II) Bimetallic Chain and Correlation to Magnetic Properties / S. Pillet, M. Souhassou, C. Mathonière, C. Lecomte // Journal of the American Chemical Society. - 2004. - T. 126. - №4. - C. 1219-1228.

349. Electron-density studies of molecular magnetic materials / S. Pillet, M. Souhassou,
C. Lecomte // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. 2004. - T. 60. - №5. - C. 455-464.

350. Synchrotron X-ray charge density study of coordination polymer Co3 (C8H4O4) 4 (C4H12N) 2 (C5H11NO) 3 at 16 K / H. F. Clausen, J. Overgaard, Y. Chen, B. B. Iversen // Journal of the American Chemical Society. - 2008. - T. 130. - №25. - C. 7988-7996.

351. A combined experimental and theoretical charge density study of the chemical bonding and magnetism in 3-amino-propanolato Cu (II) complexes containing weakly coordinated anions / L. J. Farrugia, D. S. Middlemiss, R. Sillanpää, P. Seppälä // The Journal of Physical Chemistry A. - 2008. - T. 112. - №38. - C. 9050-9067.

352. Synchrotron charge-density studies in materials chemistry: 16 K X-ray charge density of a new magnetic metal-organic framework material,[Mn2 (C8H4O4) 2 (C3H7NO) 2] / R. D. Poulsen, A. Bentien, T. Graber, B. Iversen // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 2004. - T. 60. - №5. - C. 382-389.

353. Experimental electron density study of tetrakis-µ-(acetylsalicylate) dicopper (II): a polymeric structure with Cu… Cu short contacts / N. Bouhmaida, M. A. Méndez-Rojas,

A. n. Pérez-Benítez, G. Merino, B. Fraisse, N. E. Ghermani // Inorganic chemistry. - 2010. - T. 49. - №14. - C. 6443-6452.

354. Electron density in non-ideal metal complexes. II. Sodium bis (carbonato) cuprate (II) / E. Maslen, N. Spadaccini, K. Watson, A. White // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. - 1986. - T. 42. - №5. - C. 430-436.

355. Single-crystal magnetic properties of sodium bis (carbonato) cuprate (II): a threedimensional antiferromagnet / A. K. Gregson, N. T. Moxon // Inorganic chemistry. -1981. - T. 20. - №1. - C. 78-81.

356. Electronic structure and magnetism in sodium nickelate: Density-functional and model studies / H. Meskine, S. Satpathy // Physical review B. - 2005. - T. 72. - №22. - C. 224423.

357. Crystal structure and magnetic behavior of two new dinuclear carbonato-bridged copper (II) compounds. superexchange pathway for the different coordination modes of the carbonato bridge in polynuclear copper (II) compounds / A. Escuer, F. A. Mautner, E. Peñalba, R. Vicente // Inorganic chemistry. - 1998. - T. 37. - №17. - C. 4190-4196.

358. Synthesis, structure, spectroscopy, and magnetism of two new dinuclear carbonatobridged Cu (II) complexes / S. Youngme, N. Chaichit, P. Kongsaeree, G. A. van Albada, J. Reedijk // Inorganica Chimica Acta. - 2001. - T. 324. - №1. - C. 232-240.

359. Average and single-crystal magnetic properties of potassium bis (carbonato) cuprate (II): a three-dimensional ferromagnet / A. K. Gregson, N. T. Moxon // Inorganic chemistry. - 1982. - T. 21. - №9. - C. 3464-3466.

360. Influence of weak coordination on the electronic characteristics of the copper (II) atom: charge density analysis in the crystal of azurite / Y. V. Nelyubina, M. Y. Antipin, E. L. Belokoneva, K. A. Lyssenko // Mendeleev Communications. - 2007. - T. 17. - №2. - C. 71-73.

361. Complementarity of QTAIM and MO theory in the study of bonding in donor– acceptor complexes / F. Cortés-Guzmán, R. F. Bader // Coordination chemistry reviews. - 2005. - T. 249. - №5. - C. 633-662.

362. Unquenched large orbital magnetic moment in NiO / S. Kwon, B. Min // Physical review B. - 2000. - T. 62. - №1. - C. 73.

363. Probing systematic errors in experimental charge density by multipole and invariom modeling: a twinned crystal of 1, 10-phenanthroline hydrate / Y. V. Nelyubina, A. A. Korlyukov, K. A. Lyssenko // Mendeleev Communications. - 2014. - T. 24. - $N_{2}5.$ - C. 286-289.

364. Probing Weak Intermolecular Interactions by Using the Invariom Approach: A Comparative Study of s-Tetrazine / Y. V. Nelyubina, A. A. Korlyukov, K. A. Lyssenko // Chemistry-A European Journal. - 2014. - T. 20. - №23. - C. 6978-6984.

365. Probing ionic crystals by the invariom approach: an electron density study of guanidinium chloride and carbonate / Y. V. Nelyubina, K. A. Lyssenko // Chemistry-A European Journal. - 2015. - T. 21. - №27. - C. 9733-9741.

366. Transferable Aspherical Atom Modeling of Electron Density in Highly Symmetric Crystals: A Case Study of Alkali-Metal Nitrates / Y. V. Nelyubina, A. A. Korlyukov, K. A. Lyssenko, I. V. Fedyanin // Inorganic chemistry. - 2017. - T. 56. - №8. - C. 4688-4696.

367. Invariom approach to electron density studies of open-shell compounds: the case of an organic nitroxide radical / Y. V. Nelyubina, I. Ananyev, V. Novikov, K. Lyssenko // RSC Advances. - 2016. - T. 6. - №94. - C. 91694-91710.

368. Screw-Chain Structure of 1, 10-Phenanthroline Hydrate, C12H8N2. H2O / Y.-P. Tian, C.-Y. Duan, X.-X. Xu, X.-Z. You // Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. - 1995. - T. 51. - №11. - C. 2309-2312.

369. Ueber die Einwirkung von Hydrazin auf die Imidoäther / A. Pinner // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. - 1897. - T. 30. - №2. - C. 1871-1890.

370. Molecular structure and electron density distribution in the crystals of 3, 6dimethoxy-1, 2, 4, 5-tetrazine and 3-phenyl-1, 2, 4, 5-tetrazine based on X-ray diffraction data at 120 and 150 K."Bent" bonds in the six-membered heterocycle / M. Y. Antipin, T. Timofeeva, D. Yufit, J. Sauer // Russian chemical bulletin. - 1995. - T. 44. - N_{2} 12. - C. 2337-2345.

371. Энергия атомов в теории" атомы в молекулах" и ее использование для решения химических задач / И. С. Бушмаринов, К. А. Лысенко, М. Ю. Антипин // Успехи химии. - 2009. - Т. 78. - №4. - С. 307-327.

372. Critical points in a crystal and procrystal / V. Tsirelson, Y. Abramov, V. Zavodnik,
A. Stash, E. Belokoneva, J. Stahn, U. Pietsch, D. Feil // Structural Chemistry. - 1998. T. 9. - №4. - C. 249-254.

373. Derivation of carbon–nitrogen, hydrogen–nitrogen and nitrogen–nitrogen nonbonded potential parameters in molecular crystals / H. A. Govers // Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. - 1975. - T. 31. - N_{23} . - C. 380-385.

374. Are crystal structures predictable? / A. Gavezzotti // Accounts of Chemical Research. - 1994. - T. 27. - №10. - C. 309-314.

375. Geometry of the intermolecular XH...Y (X, Y= N, O) hydrogen bond and the calibration of empirical hydrogen-bond potentials / A. Gavezzotti, G. Filippini // The Journal of Physical Chemistry. - 1994. - T. 98. - $N_{2}18$. - C. 4831-4837.

376. Handbook of the thermodynamics of organic compounds / R. Stephenson, S. Malanowski. - New York Elsevier, 1987.

377. The Heats of Combustion and Formation of the Three Diazines and their Resonance Energies / J. Tjebbes // Acta Chemica Scandinavica. - 1962. - T. 16. - C. 916-921.

378. Thermodynamic properties of molecular organic crystals containing nitrogen, oxygen, and sulphur 1. Vapour pressures and enthalpies of sublimation / H. De Wit, J. Van Miltenburg, C. De Kruif // The Journal of Chemical Thermodynamics. - 1983. - T. 15. - №7. - C. 651-663.

379. Benchmark databases for nonbonded interactions and their use to test density functional theory / Y. Zhao, D. G. Truhlar // Journal of chemical theory and computation. - 2005. - T. 1. - N_{23} . - C. 415-432.

380. Polymorphisme du radical libre nitroxyde tétraméthyl-2, 2, 6, 6-piperidinone-4 oxyl-1. Affinement de la structure de la phase orthorhombique / D. Bordeaux, J. Lajzerowicz // Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. - 1974. - T. 30. - №3. - C. 790-792.

381. Nitroxides-theory, experiment and applications / A. Kokorin. - Rijeka, Croatia, 2012.

382. Nitroxides: applications in synthesis and in polymer chemistry / L. Tebben, A. Studer // Angewandte Chemie International Edition. - 2011. - T. 50. - №22. - C. 5034-5068.

383. Local spin density theory of free radicals: Nitroxides / B. Delley, P. Becker, B. Gillon // The Journal of Chemical Physics. - 1984. - T. 80. - №9. - C. 4286-4289.

384. Classical valence bond approach by modern methods / W. Wu, P. Su, S. Shaik, P. C. Hiberty // Chemical reviews. - 2011. - T. 111. - №11. - C. 7557-7593.

385. Experimental Spin Density in a Purely Organic Free Radical: Visualisation of the Ferromagnetic Exchange Pathway in p-(Methylthio) phenyl Nitronyl Nitroxide, Nit (SMe) Ph / Y. Pontillon, A. Caneschi, D. Gatteschi, A. Grand, E. Ressouche, R. Sessoli, J. Schweizer // Chemistry-A European Journal. - 1999. - T. 5. - №12. - C. 3616-3624.

386. Differential polarization of spin and charge density in substituted phenoxy radicals / J. Fehir, Richard J, J. K. McCusker // The Journal of Physical Chemistry A. - 2009. - T. 113. - №32. - C. 9249-9260.

387. Investigation of magnetic interaction pathways by experimental electron density measurements: application to an organic free radical, p-(methylthio) phenyl nitronyl nitroxide / S. Pillet, M. Souhassou, Y. Pontillon, A. Caneschi, D. Gatteschi, C. Lecomte // New Journal of Chemistry. - 2001. - T. 25. - №1. - C. 131-143.

388. Understanding magnetic interaction pathways: An experimental determination of electron density in an alkyne-substituted nitronyl nitroxide radical / N. Claiser, M. Souhassou, C. Lecomte, Y. Pontillon, F. Romero, R. Ziessel // The Journal of Physical Chemistry B. - 2002. - T. 106. - №50. - C. 12896-12907.

389. Selective N, O-Addition of the TEMPO Radical to Conjugated Boryldienes / F. Türkyilmaz, G. Kehr, J. Li, C. G. Daniliuc, M. Tesch, A. Studer, G. Erker // Angewandte Chemie International Edition. - 2016. - T. 55. - №4. - C. 1470-1473.

390. Lone pairs: an electrostatic viewpoint / A. Kumar, S. R. Gadre, N. Mohan, C. H. Suresh // The Journal of Physical Chemistry A. - 2014. - T. 118. - №2. - C. 526-532.

391. Application of the electron localization function to radical systems / J. Melin, P. Fuentealba // International Journal of Quantum Chemistry. - 2003. - T. 92. - №4. - C. 381-390.

392. Spin density in a nitronyl nitroxide free radical. Polarized neutron diffraction investigation and ab initio calculations / A. Zheludev, V. Barone, M. Bonnet, B. Delley, A. Grand, E. Ressouche, P. Rey, R. Subra, J. Schweizer // Journal of the American Chemical Society. - 1994. - T. 116. - №5. - C. 2019-2027.

393. An imino nitroxide free radical: experimental and theoretical spin density and electronic structure / A. Zheludev, M. Bonnet, B. Delley, A. Grand, D. Luneau, L. Örström, E. Ressouche, P. Rey, J. Schweizer // Journal of magnetism and magnetic materials. - 1995. - T. 145. - №3. - C. 293-305.

394. Solid-state high-resolution 1H and 2D NMR study of the electron spin density distribution of the hydrogen-bonded organic ferromagnetic compound 4-hydroxyimino-TEMPO / G. Maruta, S. Takeda, R. Imachi, T. Ishida, T. Nogami, K. Yamaguchi // Journal of the American Chemical Society. - 1999. - T. 121. - №2. - C. 424-431.

395. THERMOCHEMICAL INVESTIGATION OF CERTAIN FREE RADICALS AND RESPECTIVE HYDRIDES / Y. A. Lebedev, R. EG, K. LA, V. Lebedev, M. Neiman, A. Y. Apin // DOKLADY AKADEMII NAUK SSSR. - 1966. - T. 168. - №1. - C. 104-&.

396. Experimental and theoretical spin densities in two alkyl nitroxides / D. Bordeaux, J. Boucherleb, B. Delley, B. Gillon, E. Ressouehe, J. Schweizer // Zeitschrift für Naturforschung A. - 1993. - T. 48. - №1-2. - C. 117-119.

397. Spin density of a ferromagnetic TEMPO derivative: polarized neutron investigation and ab initio calculation / Y. Pontillon, A. Grand, T. Ishida, E. Lelièvre-Berna, T. Nogami, E. Ressouche, J. Schweizer // Journal of Materials Chemistry. - 2000. - T. 10. - №7. - C. 1539-1546.

398. Evidence for transmission of ferromagnetic interactions through hydrogen bonds in alkyne-substituted nitroxide radicals: magnetostructural correlations and polarized neutron diffraction studies / F. M. Romero, R. Ziessel, M. Bonnet, Y. Pontillon, E. Ressouche, J. Schweizer, B. Delley, A. Grand, C. Paulsen // Journal of the American Chemical Society. - 2000. - T. 122. - №7. - C. 1298-1309.

399. The crystal structure of guanidinium chloride / D. Haas, D. Harris, H. Mills // Acta Crystallographica. - 1965. - T. 19. - №4. - C. 676-679.

400. The crystal structure of guanidinium carbonate / J. Adams, R. Small // Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. - 1974. - T. 30. - №9. - C. 2191-2193.

401. XD2006–A Computer Program Package for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental or Theoretical Structure Factors / A. Volkov, P. Macchi, L. Farrugia, C. Gatti, P. Mallinson, T. Richter, T. Koritsanszky. - University at Buffalo: State University of New York, NY, USA, 2006.

402. Anharmonic motion and multipolar expansion of the electron density in NaNO3 / W. Gonschorek, W. W. Schmahl, H. Weitzel, G. Miehe, H. Fuess // Zeitschrift für Kristallographie. - 1995. - T. 210. - №11. - C. 843-849.

403. A neutron diffraction determination of the crystal structure of α -phase potassium nitrate at 25 degrees C and 100 degrees C / J. Nimmo, B. Lucas // Journal of Physics C: Solid State Physics. - 1973. - T. 6. - No. - C. 201.

404. Growth and single-crystal refinement of phase-III potassium nitrate, KNO3 / E. J. Freney, L. A. Garvie, T. L. Groy, P. R. Buseck // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. - 2009. - T. 65. - №6. - C. 659-663.

405. Polymorphism, crystal growth, crystal morphology and solid-state miscibility of alkali nitrates / R. Benages-Vilau, T. Calvet, M. Cuevas-Diarte // Crystallography Reviews. - 2014. - T. 20. - №1. - C. 25-55.

406. Frequency distribution and selection of space groups in inorganic crystal chemistry
/ V. Urusov, T. Nadezhina // Journal of Structural Chemistry. - 2009. - T. 50. - C. 22-37.
407. Ionic liquids in synthesis / P. Wasserscheid, T. Welton: John Wiley & Sons, 2008.

408. Towards room-temperature ionic liquid crystals / A. A. Fernandez, L. T. de Haan, P. H. Kouwer // Journal of Materials Chemistry A. - 2013. - T. 1. - №2. - C. 354-357.

409. Understanding ionic liquids at the molecular level: facts, problems, and controversies / H. Weingärtner // Angewandte Chemie International Edition. - 2008. - T. 47. - №4. - C. 654-670.

410. Supramolecular effects involving the incorporation of guest substrates in imidazolium ionic liquid networks: Recent advances and future developments / L.

Leclercq, A. R. Schmitzer // Supramolecular Chemistry. - 2009. - T. 21. - №3-4. - C. 245-263.

411. Develop ionic liquid drugs / J. L. Shamshina, S. P. Kelley, G. Gurau, R. D. Rogers // Nature. - 2015. - T. 528. - №7581. - C. 188-189.

412. Structural features of ionic liquids: consequences for material preparation and organic reactivity / C. C. Weber, A. F. Masters, T. Maschmeyer // Green Chemistry. - 2013. - T. 15. - №10. - C. 2655-2679.

413. Characterization of CHO hydrogen bonds on the basis of the charge density / U. Koch, P. L. Popelier // The Journal of Physical Chemistry. - 1995. - T. 99. - №24. - C. 9747-9754.

414. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids / J. Dupont // Journal of the Brazilian Chemical Society. - 2004. - T. 15. - №3. - C. 341-350.

415. Competitive pi interactions and hydrogen bonding within imidazolium ionic liquids / R. P. Matthews, T. Welton, P. A. Hunt // Physical Chemistry Chemical Physics. - 2014. - T. 16. - №7. - C. 3238-3253.

416. Ionic liquid crystals / K. Binnemans // Chemical reviews. - 2005. - T. 105. - №11. - C. 4148-4204.

417. Thermotropic ionic liquid crystals / K. V. Axenov, S. Laschat // Materials. - 2011.
- T. 4. - №1. - C. 206-259.

418. Task-specific ionic liquids / R. Giernoth // Angewandte Chemie International Edition. - 2010. - T. 49. - №16. - C. 2834-2839.

419. Charge-Scaling Effect in Ionic Liquids from the Charge-Density Analysis of N, N'-Dimethylimidazolium Methylsulfate / W. Beichel, N. Trapp, C. Hauf, O. Kohler, G. Eickerling, W. Scherer, I. Krossing // Angewandte Chemie International Edition. -2014. - T. 53. - №12. - C. 3143-3146.

420. Solidification of ionic liquids: theory and techniques / A.-V. Mudring // Australian journal of chemistry. - 2010. - T. 63. - №4. - C. 544-564.

421. Hydrogen bonding in ionic liquids / P. A. Hunt, C. R. Ashworth, R. P. Matthews // Chemical Society Reviews. - 2015. - T. 44. - №5. - C. 1257-1288.

422. Invariom approach as a new tool in electron density studies of ionic liquids: a model case of 1-butyl-2, 3-dimethylimidazolium chloride BDMIM [Cl] / Y. V. Nelyubina, A. Korlyukov, K. Lyssenko // RSC Advances. - 2015. - T. 5. - №92. - C. 75360-75373.

423. Hydrogen bonding in the crystal structures of the ionic liquid compounds butyldimethylimidazolium hydrogen sulfate, chloride, and chloroferrate (II, III) / P. Kölle, R. Dronskowski // Inorganic chemistry. - 2004. - T. 43. - №9. - C. 2803-2809.

424. Flammability, thermal stability, and phase change characteristics of several trialkylimidazolium salts / D. M. Fox, W. H. Awad, J. W. Gilman, P. H. Maupin, C. Hugh, P. C. Trulove // Green Chemistry. - 2003. - T. 5. - №6. - C. 724-727.

425. Hydrogen bonds between zwitterions: intermediate between classical and chargeassisted ones. a case study / Y. V. Nelyubina, M. Y. Antipin, K. A. Lyssenko // The Journal of Physical Chemistry A. - 2009. - T. 113. - №15. - C. 3615-3620.

426. From molten salts to ionic liquids: a "nano" journey / J. Dupont // Accounts of Chemical Research. - 2011. - T. 44. - №11. - C. 1223-1231.

427. The liquid crystal state: An intermediate state to obtain crystal packing / L. Leclercq, A. R. Schmitzer // Journal of Molecular Liquids. - 2014. - T. 200. - C. 283-288.

428. A new volume-based approach for predicting thermophysical behavior of ionic liquids and ionic liquid crystals / Y. V. Nelyubina, A. S. Shaplov, E. I. Lozinskaya, M. I. Buzin, Y. S. Vygodskii // Journal of the American Chemical Society. - 2016. - T. 138. - №32. - C. 10076-10079.

429. On the mesophase formation of 1, 3-dialkylimidazolium ionic liquids / M. Yang, B. Mallick, A.-V. Mudring // Crystal Growth & Design. - 2013. - T. 13. - №7. - C. 3068-3077.

430. Effects of Alkyl Chain Length on Properties of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Fluorohydrogenate Ionic Liquid Crystals / F. Xu, K. Matsumoto, R. Hagiwara // Chemistry-A European Journal. - 2010. - T. 16. - №43. - C. 12970-12976.

431. Chemical Programming of the Domain of Existence of Liquid Crystals / T. Dutronc, E. Terazzi, L. Guénée, K. L. Buchwalder, S. Floquet, C. Piguet // Chemistry-A European Journal. - 2016. - T. 22. - №4. - C. 1385-1391.

432. Effects of alkyl chain length and anion size on thermal and structural properties for 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorocomplex salts (C x MImAF 6, x= 14, 16 and 18; A= P, As, Sb, Nb and Ta) / F. Xu, K. Matsumoto, R. Hagiwara // Dalton Transactions. - 2012. - T. 41. - N 212. - C. 3494-3502.

433. New ionic liquid crystals based on imidazolium salts / W. Dobbs, L. Douce, L. Allouche, A. Louati, F. Malbosc, R. Welter // New Journal of Chemistry. - 2006. - T. 30. - №4. - C. 528-532.

434. Influence of the counteranion on the ability of 1-dodecyl-3-methyltriazolium ionic liquids to form mesophases / K. Stappert, D. Unal, E. T. Spielberg, A.-V. Mudring // Crystal Growth & Design. - 2015. - T. 15. - №2. - C. 752-758.

435. Mesophase stabilization in ionic liquid crystals through pairing equally shaped mesogenic cations and anions / K. Stappert, G. Lipinski, G. Kopiec, E. T. Spielberg, A.-V. Mudring // Crystal Growth & Design. - 2015. - T. 15. - №11. - C. 5388-5396.

436. Synthesis and mesophase behaviour of ionic liquid crystals / D. Ster, U. Baumeister, J. L. Chao, C. Tschierske, G. Israel // Journal of Materials Chemistry. - 2007. - T. 17. - №32. - C. 3393-3400.

437. Liquid crystalline imidazolium salts bearing 5-phenylpyrimidine: dependence of mesomorphic properties on spacer lengths, terminal N-alkyl group and counterions / G. Starkulla, M. Kaller, W. Frey, K. V. Axenov, S. Laschat // Liquid Crystals. - 2011. - T. 38. - №11-12. - C. 1515-1529.

438. Effect of counterion on the mesomorphic behavior and optical properties of columnar pyridinium ionic liquid crystals derived from 4-hydroxypyridine / A. Pană, F. L. Badea, M. Iliş, T. Staicu, M. Micutz, I. Pasuk, V. Cîrcu // Journal of Molecular Structure. - 2015. - T. 1083. - C. 245-251.

439. Empirical description and prediction of ionic liquids' properties with augmented volume-based thermodynamics / W. Beichel, U. P. Preiss, S. P. Verevkin, T. Koslowski, I. Krossing // Journal of Molecular Liquids. - 2014. - T. 192. - C. 3-8.

440. Why are ionic liquids liquid? A simple explanation based on lattice and solvation energies / I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguenet, P. J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingärtner // Journal of the American Chemical Society. - 2006. - T. 128. - №41. - C. 13427-13434.

441. Rapid and accurate estimation of densities of room-temperature ionic liquids and salts / C. Ye, J. n. M. Shreeve // The Journal of Physical Chemistry A. - 2007. - T. 111. - N_{28} . - C. 1456-1461.

442. How to predict the physical properties of ionic liquids: a volume-based approach / J. M. Slattery, C. Daguenet, P. J. Dyson, T. J. Schubert, I. Krossing // Angewandte Chemie. - 2007. - T. 119. - №28. - C. 5480-5484.

443. Polarisabilities of alkylimidazolium ionic liquids / K. Bica, M. Deetlefs, C. Schröder, K. R. Seddon // Physical Chemistry Chemical Physics. - 2013. - T. 15. - №8. - C. 2703-2711.

444. Establishing consistent van der Waals volumes of polyatomic ions from crystal structures / W. Beichel, P. Eiden, I. Krossing // ChemPhysChem. - 2013. - T. 14. - №14. - C. 3221-3226.

445. Key Developments in Ionic Liquid Crystals / A. Alvarez Fernandez, P. H. Kouwer // International journal of molecular sciences. - 2016. - T. 17. - №5. - C. 731.

446. Imidazolium based ionic liquid crystals: structure, photophysical and thermal behaviour of [Cnmim] Br· xH2O (n= 12, 14; x= 0, 1) / A. Getsis, A. V. Mudring // Crystal Research and Technology. - 2008. - T. 43. - N 11. - C. 1187-1196.

447. Effect of the structures of ionic liquids on their physical chemical properties / Y. Hu, X. Peng. // Structures and Interactions of Ionic Liquids: Springer, 2014 - C. 141-174.

448. Anion and cation effects on imidazolium salt melting points: a descriptor modelling study / I. López-Martin, E. Burello, P. N. Davey, K. R. Seddon, G. Rothenberg // ChemPhysChem. - 2007. - T. 8. - №5. - C. 690-695.

449. The Influence of Hydrogen-Bond Defects on the Properties of Ionic Liquids / T. Peppel, C. Roth, K. Fumino, D. Paschek, M. Köckerling, R. Ludwig // Angewandte Chemie International Edition. - 2011. - T. 50. - №29. - C. 6661-6665.

450. Small-angle X-ray scattering studies of liquid crystalline 1-alkyl-3methylimidazolium salts / A. Bradley, C. Hardacre, J. Holbrey, S. Johnston, S. McMath, M. Nieuwenhuyzen // Chemistry of materials. - 2002. - T. 14. - №2. - C. 629-635.

451. The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals / J. D. Holbrey, K. R. Seddon // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. - 1999. - №13. - C. 2133-2140.

452. Ionic liquid crystals based on 1-alkyl-3-methylimidazolium cations and perfluorinated sulfonylimide anions / T. Li, F. Xu, W. Shi // Chemical physics letters. - 2015. - T. 628. - C. 9-15.

453. Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts / C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy, K. R. Seddon // Journal of Materials Chemistry. - 1998. - T. 8. - №12. - C. 2627-2636.

454. The calculation of molecular volumes and the use of volume analysis in the investigation of structured media and of solid-state organic reactivity / A. Gavezzotti // Journal of the American Chemical Society. - 1983. - T. 105. - №16. - C. 5220-5225.

455. Programs, SAINT and SADABS / B.-A. Inc. - Madison, WI-53719, USA, 1999.

456. An empirical correction for absorption anisotropy / R. H. Blessing // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 1995. - T. 51. - №1. - C. 33-38.

457. A short history of SHELX / G. M. Sheldrick // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 2008. - T. 64. - №1. - C. 112-122.

458. Automation of invariom and of experimental charge density modelling of organic molecules with the preprocessor program InvariomTool / C. Hübschle, P. Luger, B. Dittrich // Journal of Applied Crystallography. - 2007. - T. 40. - №3. - C. 623-627.

459. MoleCoolQt–a molecule viewer for charge-density research / C. B. Hübschle, B. Dittrich // Journal of Applied Crystallography. - 2011. - T. 44. - №1. - C. 238-240.

460. GAUSSIAN 98, Revision A. 9 / M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, V. Zakrzewski, J. Montgomery, R. Stratmann, J. Burant, S. Dapprich, J. Millam, A. Daniels, K. Kudin, M. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.

Petersson, P. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. Malick, A. Rabuck, K. Raghavachari, J.
Foresman, J. Cioslowski, J. Ortiz, A. Baboul, B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P.
Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. Martin, D. Fox, T. Keith, M. Al-Laham, C.
Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. Wong, J.
Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. Replogle, J. Pople. - Gaussian, Inc.,
Pittsburgh, PA, 1998.

461. Electronic Structure and Noncovalent Interactions within Ion–Radical Complexes of N-(2-Furylmethyl) aniline Molecular Ions / W. E. Vallejo Narvaez, T. s. Rocha-Rinza // The Journal of Physical Chemistry A. - 2015. - T. 119. - №10. - C. 2098-2110.

462. Tonto: a fortran based object-oriented system for quantum chemistry and crystallography [Conference] // International Conference on Computational Science /. -: Springer, Year Published. - pp. 142-151.

463. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // The Journal of Chemical Physics. - 1993. - T. 98. - №7. - C. 5648-5652.

464. Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations / M. F. Peintinger, D. V. Oliveira, T. Bredow // Journal of computational chemistry. - 2013. - T. 34. - №6. - C. 451-459.

465. WinXPRO: a program for calculating crystal and molecular properties using multipole parameters of the electron density / A. Stash, V. Tsirelson // Journal of Applied Crystallography. - 2002. - T. 35. - №3. - C. 371-373.

466. Статистическая модель вещества / Д. Киржниц, Ю. Е. Лозовик, Г. В. Шпатаковская // Успехи физических наук. - 1975. - Т. 117. - №9. - С. 3-47.

467. MORPHY98, a topological analysis program / P. Popelier, R. Bone // UMIST, England, EU. - 1998.

468. AIMAll (Version 08.01. 25) / T. A. Keith, 2008.

469. Ab initio molecular dynamics for liquid metals / G. Kresse, J. Hafner // Physical review B. - 1993. - T. 47. - №1. - C. 558.

470. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphoussemiconductor transition in germanium / G. Kresse, J. Hafner // Physical review B. -1994. - T. 49. - №20. - C. 14251. **471.** Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Computational materials science. - 1996. - T. 6. - №1. - C. 15-50.

472. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical review letters. - 1996. - T. 77. - №18. - C. 3865.

473. First-principles computation of material properties: the ABINIT software project / X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet // Computational materials science. - 2002. - T. 25. - №3. - C. 478-492.

474. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias / W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2009. - T. 21. - №8. - C. 084204.