

РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

на правах рукописи

ШИШКИНА АНАСТАСИЯ ВАСИЛЬЕВНА

**ХАРАКТЕРИСТИКА НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ ПО ДАННЫМ ПРЕЦИЗИОННОГО
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА И РАСЧЕТОВ МЕТОДОМ
КОНА-ШЭМА С ПЕРИОДИЧЕСКИМИ ГРАНИЧНЫМИ УСЛОВИЯМИ**

специальность 02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2013

Работа выполнена на кафедре квантовой химии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор,

Цирельсон Владимир Григорьевич

заведующий кафедрой квантовой химии
РХТУ им. Д. И. Менделеева

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,

Лысенко Константин Александрович

заведующий лабораторией квантовой химии
Института элементоорганических соединений
имени А.Н. Несмеянова РАН

кандидат химических наук,

Чураков Андрей Викторович

заведующий лабораторией кристаллохимии
и рентгеноструктурного анализа
Института общей и неорганической химии
имени Н.С. Курнакова РАН

Ведущая организация:

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, химический факультет

Защита диссертации состоится “ 17 ” сентября 2013 г. в 15:30 на заседании диссертационного совета Д. 212.204.11. в РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д.9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Автореферат разослан “29” июля 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д. 212.204.11.

Н.М. Мурашова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Структура и свойства молекулярных кристаллов во многом определяются кристаллической упаковкой, эффектами дальнего действия, водородными связями и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. В последние годы для описания нековалентных взаимодействий начали использовать анализ электронной плотности, восстанавливаемой из прецизионного рентгенодифракционного эксперимента с точностью $\sim 0,03\text{--}0,05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Однако часто не удается получить монокристалл вещества или точные дифракционные данные с высоким разрешением. Поэтому для исследования слабых нековалентных взаимодействий, энергия которых не превышает 12 кДж/моль, актуально применение расчетных методов Кона-Шэма с дополнительным эмпирическим учетом дисперсионных взаимодействий (KS-D3) или теории возмущений Мёллера-Плессета (MP2). Эти методы вначале применялись только для газофазных молекул и кластеров и лишь в последние годы для них стали доступны периодические молекулярные модели. При наложении граничных условий такие расчеты позволяют изучать молекулярные кристаллы с водородными связями и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями и призваны обеспечить более надежную информацию о нековалентных взаимодействиях в сложных системах, чем расчеты молекулярных кластеров в газовой фазе, не учитывающие дальнедействующие эффекты окружения.

При анализе нековалентных взаимодействий в сложных молекулярных системах и кристаллах возникает проблема оценки энергии отдельных контактов: для этого необходимо выделить парные атомные взаимодействия из всей совокупности нековалентных взаимодействий. Решение этой задачи дает квантово-топологическая теория молекулярной и кристаллической структуры Бейдера (т.н. метод QTAIMC). Она позволяет идентифицировать индивидуальные нековалентные взаимодействия на основании анализа электронной плотности (ЭП) и оценить их энергию с помощью корреляций между энергией взаимодействия и характеристиками электронной плотности в критических точках связей: значениями электронной плотности, ее лапласиана и плотностей кинетической, потенциальной и полной электронных энергий. Такой подход для оценки энергии нуждается в обосновании и установлении области применимости. Кроме того, анализируя ван-дер-ваальсовы взаимодействия на основе принципов молекулярного распознавания, часто рассматривают взаимно сочетающиеся локальные области отрицательного и положительного лапласиана электронной плотности, определяющие области концентрации и деконцентрации электронов в соседних молекулах. Между тем, начиная с переходных элементов третьего периода, лапласиан электронной плотности внешних оболочек атомов не показывает. Следовательно,

требуется другой физически обоснованный индикатор, дающий информацию о механизме молекулярного распознавания такого рода. Актуальным остается и поиск новых точечных и пространственно-распределенных индикаторов, основанных на характеристиках электронной плотности и электростатического потенциала системы, для установления особенностей электростатических и дисперсионных межмолекулярных взаимодействий в молекулярных кристаллах.

Цель настоящей работы – качественная и количественная характеристика слабых нековалентных структурообразующих взаимодействий в молекулярных кристаллах с водородными и ван-дер-ваальсовыми связями на основе новых точечных и пространственно-распределенных индикаторов химического связывания, использующих экспериментальные и расчетные характеристики электронной плотности.

Характеризация включает в себя выявление и описание совокупности характерных признаков и особенностей слабых нековалентных структурообразующих взаимодействий в молекулярных кристаллах.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

- С помощью прецизионного рентгенодифракционного метода и расчетов методами KS-D3 и MP2 с периодическими граничными условиями получить распределение электронной плотности и электростатический потенциал в ряде молекулярных кристаллов с водородными связями и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями и на этой основе идентифицировать нековалентные взаимодействия в указанных системах и охарактеризовать их особенности.
- Установить пространственные особенности разных по природе и силе электростатических межмолекулярных взаимодействий в этих кристаллах с помощью анализа суперпозиции градиентных полей электронной плотности и электростатического потенциала.
- Установить пространственные особенности дисперсионной компоненты ван-дер-ваальсовых взаимодействий в молекулярных кристаллах на основе анализа плотности корреляционной электронной энергии, полученных путем введения экспериментальной электронной плотности в формулы теории функционала плотности.
- В рамках концепции молекулярного распознавания для выявления комплементарных областей концентрации/деконцентрации электронов, определяющих особенности ван-дер-ваальсовых взаимодействий между атомами второго и четвертого периодов в разных молекулах, проанализировать распределение одноэлектронного потенциала и сравнить полученные результаты с картиной, полученной из анализа распределения лапласиана электронной плотности. Установить соответствие получаемой картины взаимодействий и подхода Политцера, рассматривающего ориентацию σ -дырки в

распределении электростатического потенциала на заданной поверхности электронной плотности.

- Охарактеризовать влияние кристаллического окружения на строение, спектральные характеристики и энергию нековалентных взаимодействий разной силы и природы посредством сопоставления экспериментальных и расчетных электронных плотностей, полученных в рамках периодической и кластерной газовой фазной моделей;
- Критически проанализировать имеющиеся эмпирические схемы, использующие корреляции между энергией индивидуальных нековалентных взаимодействий и квантово-топологическими параметрами электронной плотности в критических точках связей. Установить, как энергия всех межмолекулярных взаимодействий данной молекулы в кристалле соотносится с экспериментальным значением энтальпии сублимации кристаллов.

Объекты исследования: органические (N-оксид пиколиновой кислоты (PANO)) и неорганические (тетраоксид азота, трифторид хлора, хлор, фторид хлора, кристаллический хлор и кристаллический йод) молекулярные кристаллы, молекулы в которых удерживаются водородными связями и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями (включая π -стэкинг).

Методы исследования: прецизионный низкотемпературный рентгенодифракционный анализ монокристаллов, квантово-химические расчеты периодических структур и молекулярных кластеров в газовой фазе методами KS-D3 и MP2 в локализованных базисных наборах.

Предмет исследования: особенности электронной плотности и электростатического потенциала, определяющие строение молекулярных кристаллов с водородными связями и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями; возможности и пределы применимости расчетных и экспериментальных методов и схем, применяемых для характеристики водородных и ван-дер-ваальсовых взаимодействий, включая π -стэкинг, природа межмолекулярных взаимодействий, обоснование простых схем оценки энергии индивидуальных нековалентных взаимодействий.

Научная новизна и практическая значимость полученных результатов

В ряде молекулярных кристаллов на основе прецизионных рентгенодифракционных экспериментов и периодических расчетов методами KS-D3 и MP2 впервые надежно идентифицированы и количественно охарактеризованы слабые структурообразующие межмолекулярные взаимодействия – $F\cdots F$, $F\cdots Cl$, $Cl\cdots Cl$, $I\cdots I$, $O\cdots O$, π -стэкинг и водородные связи. Для идентификации межмолекулярных контактов с малой и почти постоянной электронной плотностью **впервые** применен анализ локальной информационной энтропии Шэннона. **Впервые** продемонстрировано, что молекулярное распо-

знание и особенности упаковки ван-дер-ваальсовых молекулярных кристаллов наиболее надежно характеризуются в терминах функции одноэлектронного потенциала. Установлено, что полная картина взаимодействий нейтральных молекул в кристалле описывается комбинацией действия двух предельно разных механизмов комплементарности молекул: по типу Ван-дер-Ваальса и по типу Льюиса. **Впервые** показано, что нековалентные галоген-галоген взаимодействия в кристаллах, реализуемые по механизму Льюиса, сопровождаются образованием σ -дырки в распределении электростатического потенциала на заданной поверхности электронной плотности, ориентированной на область концентрации электронов в соседней молекуле. Для установления пространственных деталей электростатических и дисперсионных межмолекулярных взаимодействий в кристалле предложен **новый** функциональный индикатор на основе суперпозиции градиентных полей электронной плотности и электростатического потенциала.

Впервые плотности обменной и корреляционной энергии электронов использованы для характеристики важных деталей пространственного строения молекулярных кристаллов. В частности, в кристаллах, в которых молекулы удерживаются вместе ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, плотность обменной энергии является эффективным функциональным индикатором объемов молекул и обеспечивает оценку ван-дер-ваальсовых радиусов атомов, а плотность корреляционной энергии выявляет мостики, ассоциированные с линиями связи между молекулами.

Впервые путем сопоставления данных с результатами прямого неэмпирического расчета кристалла получено обоснование применения корреляций между энергией индивидуальных контактов, $E_{вз}$, и плотностью потенциальной и кинетической энергий в критических точках связей для оценки энергии π -стэкинг взаимодействий. Установлен важный для моделирования молекулярных кристаллов факт, что использование эмпирической дисперсионной поправки Гримме в методе KS-D3, улучшая согласие расчетных геометрических и топологических характеристик слабых межмолекулярных C-H $\cdots$ O и π -стэкинг взаимодействия в кристалле N-оксида пиколиновой кислоты с данными прецизионного рентгенодифракционного эксперимента, ухудшает согласие с экспериментом геометрических и частотных параметров для сильной внутримолекулярной O-H $\cdots$ O связи.

Практическая значимость полученных результатов состоит в отработке расчетно-экспериментальной схемы идентификации и характеристики всей совокупности нековалентных взаимодействий различных по природе и силе с помощью параметров экспериментальной и расчетной периодических электронных плотностей. Проверены разные способы оценки энтальпии сублимации молекулярных кристаллов по характе-

ридикам критических точек межмолекулярных связей и на основе сопоставления с данными неэмпирических расчетов и экспериментов отобрана наиболее надежная методика. Это открывает путь к обоснованному исследованию энергетики гетеродесмических молекулярных кристаллов. Предложенные новые точечные и пространственно-распределенные индикаторы химического связывания на основе как экспериментальных, так и расчетных характеристик электронной плотности, позволяют существенно дополнить современные представления о природе структурной обусловленности свойств молекулярных кристаллов. Подход в целом перспективен для систематического использования при решении фундаментальных и прикладных задач современной физической химии, опирающихся на представления о распределении электронной плотности и электростатического потенциала в молекулярных кристаллах.

Работа по теме диссертации выполнена при поддержке грантов РФФИ (10-03-00611 и 11-03-00583).

Личный вклад автора. Уточнения экспериментальных мультипольных структурных моделей, неэмпирические квантово-химические расчеты кристаллов и кластеров, определение характеристик экспериментальных и теоретических электронных плотностей, анализ и обобщение всех полученных результатов, разработка новых индикаторов связывания выполнены лично автором. Монокристалльные рентгенодифракционные измерения выполнены к. ф.-м.н. А.И. Стасем, к. ф.-м.н. В.В. Журовым, проф. С. Парсонсом и к.х.н. А. Эллерном.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на XV и XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов” (Москва, апрель 2008 г., 2009 г.); I и II Конференциях-школах для молодых учёных “Дифракционные методы исследования вещества: от молекул к кристаллам и наноматериалам” (Черноголовка, июнь-июль 2008 г., 2010 г.); 5-th European Charge Density Meeting (Италия, Граведона, июнь 2008 г.); V Школы-семинаре молодых ученых (Иваново, апрель, 2011 г.); 14 Европейском симпозиуме по газовой электронной дифракции (Москва, июнь 2011); Конференции-школе “Моделирование твердых тел из первых принципов” (Италия, Турин, сентябрь 2011 г.); XVI Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул и школе “Конформационный анализ: проблемы и достижения” (Иваново, июнь, 2012 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 13 научных работ (в том числе: статей в журналах – 3, статей в сборниках – 1, тезисов докладов – 9).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы, содержащей 187 наименований. Объем диссертации составляет 146 страниц, включая 43 рисунка и 21 таблицу.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении дается общая характеристика работы, ее актуальность, новизна и практическая значимость, а также формулируются цель и основные задачи исследования.

Первая глава представляет собой обзор методов и подходов, используемых для идентификации и характеристики нековалентных взаимодействий разной природы и силы в молекулярных кристаллах. Все они опираются на прецизионный рентгеноструктурный анализ и неэмпирические расчеты. Отмечено, что исследование роли слабых нековалентных взаимодействий носит фрагментарный и часто качественный характер. Проведен сравнительный анализ различных основанных на кластерном приближении методов моделирования нековалентных взаимодействий в молекулярных кристаллах. Подчеркивается, что расчеты с периодическими граничными условиями таких систем носят единичный характер, и методика их не отработана. Описаны различные эмпирические схемы, использующие корреляции между энергией отдельного межмолекулярного контакта, выделенного из совокупности межмолекулярных взаимодействий в кристалле, и геометрическими и спектральными параметрами, и квантово-топологическими характеристиками электронной плотности. Использование локальных плотностей кинетической и потенциальной энергий для оценки энергии индивидуальных нековалентных взаимодействий привлекательно, поскольку обеспечивает единообразное описание различных видов межмолекулярных взаимодействий, определяющих структуру молекулярных кристаллов. Он применим как к экспериментальной, так и к теоретической электронным плотностям. Однако такой подход нуждается в обосновании. Далее охарактеризованы объекты исследования данной диссертационной работы (рис. 1), в которых имеются $F\cdots F$, $F\cdots Cl$, $Cl\cdots Cl$, $I\cdots I$, $O\cdots O$ взаимодействия, π -стэкинг и водородные связи.

Во второй главе рассмотрены ван-дер-ваальсовы взаимодействия $O\cdots O$ в молекулярном кристалле α - N_2O_4 (рис. 1). Представлены результаты низкотемпературного рентгенодифракционного эксперимента (100 К, мультипольная модель, $R = 0.0151$, $wR = 0.0231$, $S = 1.44$) и периодического расчета этого кристалла методом KS B3LYP/6-311G* с граничными условиями. С помощью квантово-топологической теории молекулярной и кристаллической структуры выявлены межмолекулярные ван-дер-вааль-

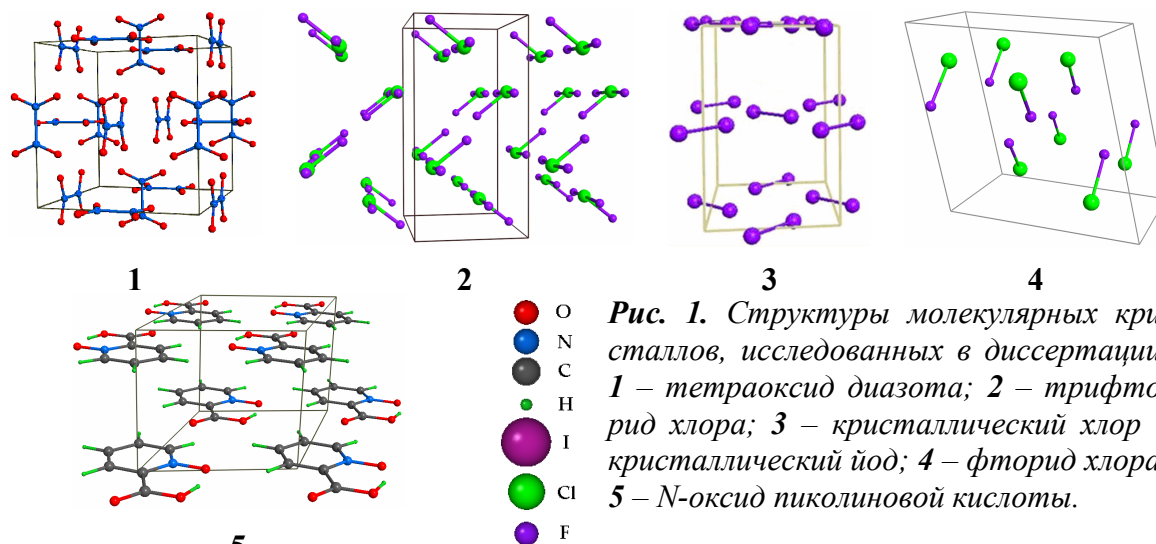


Рис. 1. Структуры молекулярных кристаллов, исследованных в диссертации: 1 – тетраоксид диазота; 2 – трифторид хлора; 3 – кристаллический хлор и кристаллический йод; 4 – фторид хлора; 5 – *N*-оксид пиколиновой кислоты.

совы взаимодействия $O \cdots O$ 2-х типов, которые количественно охарактеризованы по параметрам критических точек соответствующих контактов. Для характеристики электростатических взаимодействий в кристалле предложено рассматривать суперпозицию градиентных полей электронной (экспериментальной или теоретической) плотности и электростатического потенциала (ЭСП), отвечающего физико-химической модели непрерывно распределенного заряда (рис. 2). Области перекрывания ρ -бассейнов (определяемых по Бейдеру) и ϕ -бассейнов (объемов нулевого заряда, охватывающих ядра и ограниченных поверхностями нулевого потока вектора градиента электростатического потенциала) показывают регионы пространства, в которых электроны, формально принадлежащие одному атому, притягиваются к ядру соседнего.

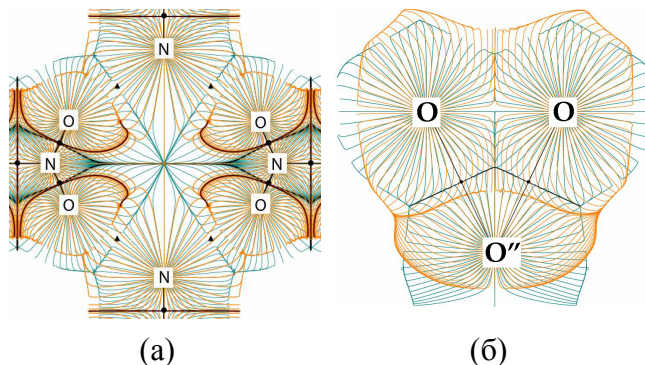


Рис. 2. Суперпозиция градиентных полей в α - N_2O_4 : (а) плоскость молекулы (100); (б) плоскость межмолекулярных контактов. Здесь и далее градиентные поля ЭП и ЭСП изображены зеленым и оранжевым линиями.

В α - N_2O_4 ρ -бассейны атомов N частично перекрываются с ϕ -бассейнами атомов O во внутримолекулярном пространстве (рис. 2а). Подобная картина наблюдается и у атомов O при образовании межмолекулярных связей (рис. 2б): часть электронной плотности атома O'', которая попадает в ϕ -бассейн атома O в соседней молекуле, притягивается к ядру атома O. Следовательно, комбинация градиентных полей $\nabla\rho(\mathbf{r})$ и $\nabla\phi(\mathbf{r})$ позволяет выявить

детали электростатического взаимодействия между связанными атомами и молекулами и делает наглядным общий физический механизм электростатических взаимодействий в кристаллах в модели непрерывно распределенного заряда. Этот механизм реализуется как при образовании внутримолекулярных связей, так и при межмолекуляр-

ных взаимодействиях по типу закрытых оболочек, в том числе, ван-дер-ваальсовых, т.е. носит универсальный характер. Это, в частности, означает, что электростатическое взаимодействие атомов O, несущих заряд одного знака, вносит *связывающий* вклад в образование межмолекулярных ван-дер-ваальсовых взаимодействий $O \cdots O$ в кристалле $\alpha\text{-N}_2\text{O}_4$ (см. рис. 2). Отметим, что перекрывание р-бассейнов и ф-бассейнов атомов не всегда сопровождается образованием линий связи между соответствующими атомами в электронной плотности, и в целом электростатические взаимодействия не носят направленный характер. Вторая, внутриатомная компонента электростатического взаимодействия, возникает за счет притяжения электронов к ядру, образующему соответствующий атомный бассейн, и эффектов химической связи.

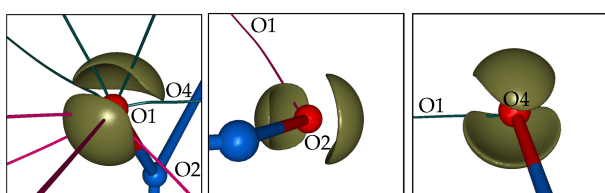


Рис. 3. Иллюстрация ван-дер-ваальсовых взаимодействий по механизму Льюиса в $\alpha\text{-N}_2\text{O}_4$. Показаны максимумы отрицательных значений лапласиана ЭП (области концентрации ЭП атомов O) и линии связей.

Далее слабые взаимодействия в $\alpha\text{-N}_2\text{O}_4$ охарактеризованы в терминах концепции молекулярного распознавания с помощью анализа распределения лапласиана электронной плотности и одно-электронного потенциала. Эти функции показывают области концентрации и де-концентрации электронной плотности и являются функциональными индикато-

рами действия двух разных механизмов комплементарности соседних молекул: по типу Ван-дер-Ваальса, когда стерический фактор доминирует, и по типу Льюиса, когда имеет место согласование областей концентрации-деконцентрации электронной плотности вдоль межмолекулярных линий связи между соседними молекулами. При-

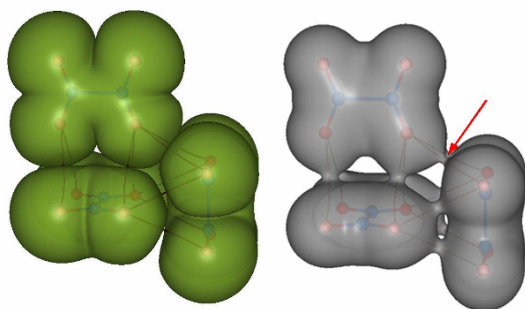


Рис. 4. 3D-изоповерхности плотности обменной $e_x(\mathbf{r})$ (Becke, 1988) и корреляционной $e_c(\mathbf{r})$ (Lee-Yang-Parr, 1988) энергий на электрон, полученные из экспериментальной ЭП: слева функция $e_x = -0,15$ хартри/электрон, справа $e_c = -0,2 \cdot 10^{-3}$ хартри/электрон.

меры комплементарности по типу Льюиса в $\alpha\text{-N}_2\text{O}_4$ приведены на рис. 3.

Для установления пространственных каналов дисперсионного взаимодействия, важного компонента взаимодействия Ван-дер-Ваальса, из экспериментальной и теоретической электронных плотностей в обобщенном градиентном приближении восстановлены плотности обменной, e_x (Becke, 1988) и корреляционной энергии, e_c (Lee, Yang, Parr, 1988),

приходящиеся на один электрон. Плотность корреляционной энергии электронов однозначно указывает, где в пространстве имеются соединяющие молекулы мостики,

понижающие полную плотность энергии электронов (на рис. 4 отмечены красной стрелкой). Сопоставление этих мостиков, линий межмолекулярных связей (градиентных линий в ЭП) и суперпозиции градиентных полей экспериментальной/ теоретической электронной плотности и электростатического потенциала дает полную картину природы внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Плотность обменной энергии характеризует объемы, занимаемые молекулами в кристалле (рис.4).

Третья глава посвящена исследованию взаимодействий галоген-галоген в ван-дер-ваальсовых молекулярных кристаллах Cl_2 , I_2 , ClF и ClF_3 (рис. 1) и оценке их энергии на основании расчетов методами KS-D3 и MP2. Установлено, что для получения стабильной структуры кристалла ClF_3 необходимо проводить расчеты в расширенных базисных наборах, а в метод KS включать дисперсионную поправку. В итоге стабильные структуры Cl_2 , ClF и ClF_3 получены в приближении B3LYP*D/QZV2P, а I_2 - B3LYP*D/DZVP. По кристаллическим волновым функциям рассчитаны структурные амплитуды, по ним в рамках мультипольной модели восстановлена электронная плотность, далее сопоставлявшаяся с результатами рентгенодифракционных экспериментов.

В молекулярном кристалле ClF_3 (рентгенодифракционный эксперимент при 153 К, мультипольная модель, $R = 0.0242$, $wR = 0.0335$, $S = 1.20$, пр. гр. Pnma , рис. 1), судя по линиям и критическим точкам связей, имеется 9 симметрично-независимых межмолекулярных ван-дер-ваальсовых контактов. В кристалле ClF (пр. гр. $\text{P2}_1/\text{c}$, рис. 1) найдено 10 симметрично-независимых межмолекулярных контактов, два из которых реализуются в ленте. В кристалле Cl_2 (пр. гр. Cmca , рис. 1) можно выделить слои, в каждом из которых наблюдаются контакты $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ длиной 3.261 и 3.717 Å (MP2/QZV2P). Между слоями найдены контакты длиной 3.701 и 3.916 Å. В изоморфном кристалле I_2 картина взаимодействий несколько иная: в каждом слое также реализуются два типа взаимодействия $\text{I}\cdots\text{I}$ длиной 3.915 и 3.484 Å (MP2/DZVP), последний из которых можно отнести к типу II по геометрической классификации галоген-галоген взаимодействий (Desiraju et al., 1989; данная классификация оперирует величинами двух валентных углов, образованных ковалентной и нековалентной связями, в которые вовлечен галоген). Между слоями превалирует образование контактов по типу I с длинами 4.280, 4.410, 4.343 Å (обозначены на рис. 5а цифрами 3, 4 и 5, соответственно).

Картина распределения лапласиана электронной плотности в Cl_2 показала, что в случае контактов $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ (тип II) области концентрации электронов неподеленных пар атомов Cl каждой молекулы «смотрят» на области деконцентрации электронов на атомах Cl в соседних молекулах. Это характерно для молекулярного распознавания по механизму Льюиса. В остальных межмолекулярных контактах (тип I) взаимодей-

ствие происходит по механизму Ван-дер-Ваальса. Оба механизма взаимодействий наблюдается и в кристалле ClF.

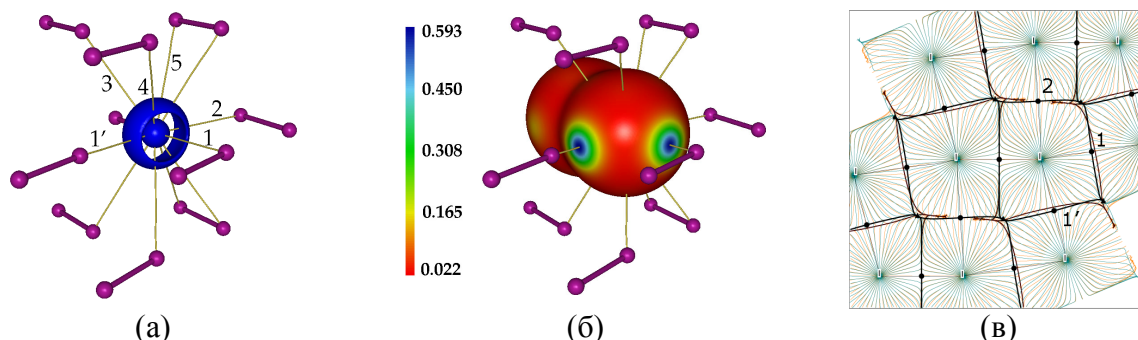


Рис. 5. Кристалл I_2 : (а) максимумы отрицательного одноэлектронного потенциала; (б) электростатический потенциал, нанесенный на изоповерхность электронной плотности 0.002 а.е.; (в) суперпозиция градиентных полей в плоскости (001).

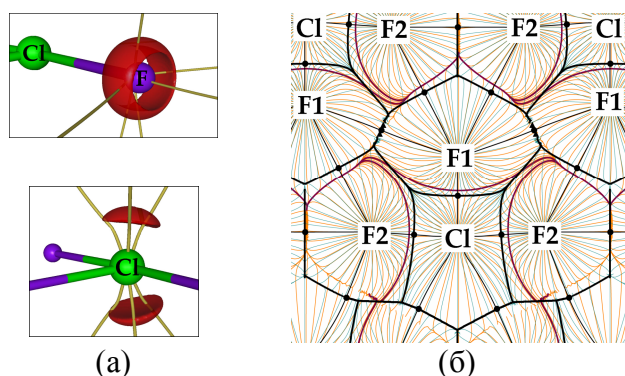


Рис. 6. Кристалл ClF_3 : (а) Линии связи и максимумы отрицательного лапласиана электронной плотности, показывающие области концентрации ЭП вокруг атомов фтора и хлора. (б) Суперпозиция градиентных полей в плоскости межмолекулярных контактов, которые показаны тонкими черными линиями.

му Льюиса. Таким образом, в кристалле ClF_3 (рис. 6) превалирует коплементарность молекул по механизму Ван-дер-Ваальса.

В распределении лапласиана ЭП в кристалле I_2 отсутствуют отрицательные области, соответствующие неподеленным электронным парам атома I. Это общее, ранее игнорировавшееся свойство лапласиана ЭП для тяжелых атомов. По этой причине был применен другой индикатор: одноэлектронный потенциал (ОЭП) (рис. 5а). Проверка показала, что ОЭП выявляет внешние электронные оболочки для всех атомов, т.е. он является универсальным индикатором локализации электронных пар.

Торообразная форма ОЭП вокруг атома йода показывает анизотропное распределение ЭП: нуклеофильная область валентной оболочки локализуется на экваторе и электрофильная - на продолжении ковалентной σ -связи. Таким образом, ОЭП является подходящим инструментом для понимания механизма молекулярного распознава-

В кристалле ClF_3 лапласиан электронной плотности показывает, что в валентной оболочке атомов F области концентрации электронов образуют торы (рис. 6а), не демонстрируя локальных пиков. В валентной оболочке атома Cl, наоборот, наблюдаются хорошо локализованные пики, которые могут быть ассоциированы с отдельными неподеленными электронными парами (рис. 6а). Однако наличие этих пиков не приводит к реализации молекулярного распознавания по механизму

ния в кристалле I_2 . Он показывает, что контакты $I \cdots I$ (на рис. 5 обозначены цифрами 1 и 1') реализуются по механизму Льюиса, когда нуклеофильная и электрофильная области атомов I комплементарны. Анализ электростатического потенциала (рис. 5б), нанесенного на изоповерхность ЭП, равную 0.002 ат.ед., показывает, что комплементарность в I_2 по Льюису сопровождается тем, что линии связи, соответствующие $I \cdots I$ взаимодействиям типа II (рис. 5б, контакты 1 и 1'), проходят через σ -дырку в ЭСП (по терминологии Политцера) на продолжении ковалентной σ -связи. Это иное проявление действия механизма молекулярного распознавания по Льюису. Суперпозиция градиентных полей ЭП и ЭСП показывает, что в кристаллах Cl_2 и I_2 наблюдается перекрывание бассейна ЭП атома галогена с бассейном электростатического потенциала атома галогена соседней молекулы в случае укороченных контактов по типу II (рис. 5в, контакты 1 и 1').

В кристаллах ClF и ClF_3 вблизи критических точек связей, p -бассейны атомов F перекрываются с f -бассейнами атома Cl как в при образовании ковалентных связей $Cl-F$, так и при образовании межмолекулярных контактов $Cl \cdots F$ (рис. 6б). Это же имеет место и для контакта $F2 \cdots F1$ в кристалле ClF_3 . Это наблюдение указывает на наличие притягивающих электростатических взаимодействий между атомами F в кристалле ClF_3 , несущих формальный заряд одного и того же знака. В случае контакта $F2 \cdots F2$ (рис. 6б) границы p -бассейнов и f -бассейнов соседних атомов $F2$ почти совпадают; это свидетельствует о доминирующем вкладе внутриатомного перераспределения электронной плотности в электростатические взаимодействия при образовании этой межмолекулярной связи. В целом, картина атомных электростатических взаимодействий показывает их ненаправленный характер, в то время, как на картах плотности корреляционной энергии в кристаллах Cl_2 , ClF , ClF_3 и I_2 имеются мостики, связанные с понижением локальной потенциальной энергии вдоль межмолекулярных контактов $I \cdots I$, $Cl \cdots Cl$, $Cl \cdots F$ и $F \cdots F$ за счет корреляции электронов. Это подтверждает, что межмолекулярные линии связи в электронной плотности образуются вследствие квантовых эффектов.

Энергии индивидуальных галоген-галоген взаимодействий оценивали, используя корреляцию (Mata, et al., 2011):

$$E_{вз} = 0.429 \cdot G_b, \quad (1)$$

где $E_{вз}$ - энергия индивидуального атом-атомного взаимодействия (ат. ед.), G_b - локальная плотность кинетической энергии в критической точке связи. Для проверки надежности этого подхода энергия кристаллической структуры, $E_{latt,1}$, была также рас-

считана как сумма энергий всех нековалентных взаимодействий, приходящихся на кристаллографическую ячейку:

$$E_{\text{latt},1} = \Delta H_{\text{sub}}^0 = \sum_j \sum_{j<i} E_{\text{вз},j,i} \quad (2)$$

Также мы «напрямую» вычислили энергию кристаллической структуры:

$$E_{\text{latt},2} = E_{\text{bulk}} / Z - E_{\text{mol}}, \quad (3)$$

где E_{bulk} - энергия кристаллической решетки, состоящей из Z молекул (с поправкой на нулевые и тепловые колебания) и E_{mol} - энергия изолированной

молекулы в газовой фазе с учетом суперпозиционной ошибки базиса. Сравнение этих величин с экспериментальным значением энтальпии сублимации кристалла (Таблица 1), приведенной к 0 К, позволяет рекомендовать для расчета энергии галоген-галоген взаимодействий эмпирическую линейную корреляцию $E_{\text{вз}} - G_b$. Описанный подход позволяет предсказать значения энтальпии сублимации токсичных и крайне неустойчивых кристаллов ClF и ClF₃: они составляют 20.3 и 49.0 кДж/моль.

Усреднение положений минимумов функции плотности обменной энергии на электрон (Bescke, 1988) между атомами F...F и Cl...Cl, взятой с обратным знаком, позволило получить следующие оценки ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов: $R_{\text{вдв}}(\text{F}) = 1.53 \text{ \AA}$ и $R_{\text{вдв}}(\text{Cl}) = 1.84 \text{ \AA}$. Эти величины хорошо соотносятся с ван-дер-ваальсовыми радиусами Бонди (1964).

Четвертая глава посвящена исследованию нековалентных взаимодействий в молекулярном кристалле N-оксида пиколиновой кислоты C₆H₅N₁O₃ (PANO) (рис. 1) на основе данных прецизионного рентгенодифракционного эксперимента (100 К, мультипольная модель, $R=0.0152$, $wR=0.0164$, $S=1.36$) и теоретических расчетов методом KS-D3 (B3LYP*/6-311G(d,p), CRYSTAL09, мультипольная модель, $R = 0.0068$, $wR = 0.0062$, $S = 0.78$), а также в кластерном приближении различных моделей димеров – фрагментов PANO (Gaussian09, B3LYP*/6-311G(d,p)). Кристаллическая упаковка PANO определяется, главным образом, тремя типами нековалентных взаимодействий различной силы и природы: сильной внутримолекулярной водородной O-H...O связью, относительно слабыми внутрислойными C-H...O контактами и слабыми межслойными π -стэкинг взаимодействиями. Топологический анализ экспериментальной и вычисленной ЭП показал согласие полученных данных и позволил надежно выявить и количественно охарактеризовать всю систему нековалентных взаимодействий в кристалле. При расчете кристалла PANO методом KS-D3 найдено, что дисперсионная поправка Гримме улучшает согласие расчетных геометрических и топологических

Таблица 1.

Расчетные энергии (кДж/моль) кристаллической структуры Cl₂ (B3LYP/QZV2P) и экспериментальное значение энтальпии сублимации, $\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}$, приведенной к 0К.

$E_{\text{latt},1}$	$E_{\text{latt},2}$	$\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}$
29.2	30.0	~30.2

характеристик межмолекулярных контактов с экспериментом, по сравнению с расчетами без этой поправки. Одновременно, введение поправки Гримме ухудшает согласие с экспериментом расчетных геометрических и частотных параметров сильной/короткой внутримолекулярной О-Н...О связи, увеличивая частоту валентного ОН-колебания на $\sim 100 \text{ см}^{-1}$, что противоречит ИК эксперименту.

Сопоставление значений частот СН валентных колебаний, рассчитанных для изолированной молекулы и молекулы в кристалле PANO, указывает на наличие частотного сдвига, вызванного образованием водородных связей внутри молекулярного слоя в кристалле. Однако малое значение сдвигов не позволило оценить энергии этих взаимодействий, используя подход Иогансена, оперирующий ИК частотами валентных колебаний. Для этой цели был применен подход, использующий эмпирическую зависимость $E_{\text{вз}} - G_b$ (1). Найдено, что энергия внутрислойных С-Н...О контактов, варьируется от 4 до 9 кДж/моль. Энергия межслойных π -стэкинг взаимодействий не превышает 6 кДж/моль.

Суммированием по формуле (2) полученных энергий для индивидуальных нековалентных взаимодействий можно разделить и оценить вклады водородных связей и π -стэкинг взаимодействий в энергию кристаллической структуры (Таблица 2). В силу особенностей структуры PANO, удалось независимо оценить, насколько корректны полученное значение энергии межслойных π -стэкинг взаимодействий. Для этого был проведен квантово-химический расчет (B3LYP/6-31G(d,p), программа CRYSTAL) энергии взаимодействия между слоями молекул $\{101\}$. Полученная таким образом общая энергия межслойных взаимодействий равна 61 кДж/моль. Это, во-первых, подтверждает вывод о существенном вкладе π -стэкинг взаимодействий в формирование кристаллической структуры, и, во-вторых, позволяет рекомендовать для расчета энергии π -стэкинг взаимодействий эмпирическую линейную зависимость $E_{\text{вз}} - G_b$ (1).

Таблица 2.

Сопоставление расчетного значения энергий кристаллической решетки, E_{latt} , (кДж/моль) с экспериментальным, $\Delta H_{\text{sub}}^\circ$, приведенным к 0 К. Также даны вклады в энергию кристаллической решетки, обусловленные Н-связями и π -стэкингом.

Подход	Н-связи, см. (1)	π -стэкинг, см. (1)	$E_{\text{latt},1} / \Delta H_{\text{sub}}^\circ$
Расчет	54.2	61.9	116.1
Эксп.	-	-	98.9

Сопоставление результатов расчетов с периодическими граничными условиями и молекулярных фрагментов PANO показало, что кластерное приближение может приводить к равновесной геометрии димеров, не реализующейся в исследуемом кристалле. Примеры некоторых исследованных фрагментов даны на рис. 7. В результате сделан вывод, что априорное использование газофазных структурных моделей для описания нековалентных взаимодействий в молекулярных кристаллах неочевидно и требует обоснования в каждом конкретном случае. Критерием применимости кла-

стерной модели является слабое искажение ориентации молекул в димерах в результате оптимизации геометрии.

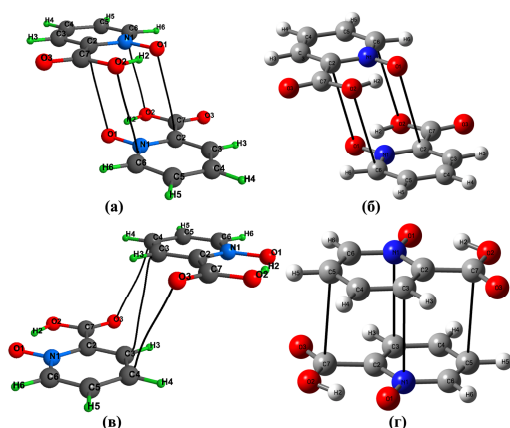


Рис. 7. (а) Структура фрагмента 1 в кристалле PANO; (б) Структура фрагмента 1 после оптимизации в газовой фазе (B3LYP-D/6-311G (d,p)); (в) Структура фрагмента 2 в кристалле PANO; (е) Структура димера после оптимизации фрагмента 2 (B3LYP-D/6-311G(d,p)), такой димер существует только в газовой фазе. Линии нековалентных взаимодействий обозначены тонкими черными линиями

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. По восстановленной из рентгенодифракционного эксперимента и рассчитанной периодической электронной плотности идентифицированы и количественно охарактеризованы ван-дер-ваальсовы межмолекулярные взаимодействия в кристаллах α -N₂O₄, ClF₃, Cl₂, ClF и I₂. Для описания природы нековалентных взаимодействий разработаны следующие пространственно-распределенные индикаторы:

- суперпозиция полей градиента электронной плотности и градиента электростатического потенциала. Этот универсальный индикатор в модели непрерывно распределенного заряда позволяет выделить электростатическую компоненту нековалентных взаимодействий различной силы и природы, включая взаимодействия между атомами, несущими заряды одного знака.
- карты плотности корреляционной энергии. Они показывают наличие мостиков вдоль линий межмолекулярных связей и отражают вклад квантовых эффектов в формирование нековалентных взаимодействий.
- карты плотности обменной энергии. Они характеризуют объемы, занимаемые молекулами в кристалле, и позволяют оценить ван-дер-ваальсовы радиусы атомов.

2. Расчеты кристаллов Cl₂, ClF и I₂ методом Кона-Шэма с дисперсионной поправкой Гримме (B3LYP-D3) и методом теории возмущений Мёллера-Плессета 2-го порядка дают хорошо согласующиеся друг с другом характеристики электронной плотности. Расчетные данные для кристалла Cl₂ также близки к результатам рентгенодифракционного эксперимента.

3. Показано, что одноэлектронный потенциал является универсальным индикатором комплементарных областей концентрации/деконцентрации электронной плотности, ответственных за молекулярное распознавание. С помощью этого индикатора и лапласиана электронной плотности молекулярное распознавание представимо как комбинация действия двух механизмов: по типу Ван-дер-Ваальса и по типу

Льюиса. Установлено, что комплементарность по механизму Льюиса сопровождается образованием области повышенного электростатического потенциала на заданной поверхности электронной плотности (σ -дырки), ориентированной на область концентрации электронов в соседней молекуле.

4. Сопоставление экспериментальных и расчетных электронных плотностей, полученных в рамках периодических и кластерных моделей, позволило охарактеризовать влияние кристаллического окружения на строение, спектральные характеристики и энергию нековалентных взаимодействий разной силы и природы в молекулярном кристалле N-оксида пиколиновой кислоты. Установлено, что:

- Дисперсионная поправка Гримме улучшает согласие расчетных геометрических и топологических характеристик слабых межмолекулярных взаимодействий с рентгенодифракционными данными, ухудшает согласие с экспериментом расчетных геометрических и частотных параметров для сильной внутримолекулярной Н-связи. Это означает, что дисперсионная поправка Гримме в расчетах методом Кона-Шэма не обеспечивает хорошего одновременного описания нековалентных взаимодействий разной силы в кристаллах;

- Кластерное приближение может приводить к равновесной геометрии молекулярных димеров, не реализующейся в кристалле. Поэтому перенос характеристик связывания, полученных в кластерном приближении, на описание нековалентных взаимодействий в молекулярных кристаллах не универсален и требует обоснования в каждом конкретном случае.

5. Суммирование энергий нековалентных взаимодействий, полученных из корреляции между энергией индивидуальных контактов и плотностью кинетической энергии в критических точках связей, приводит к сопоставимым с экспериментом значениям энергии кристаллической решетки. Это дает способ оценки энергии кристаллической решетки для сокристаллов и кристаллосольватов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Tsirelson V.G., Shishkina A.V., Stash A.I., Parsons S. The experimental and theoretical QTAIMC study of the atomic and molecular interactions in dinitrogen tetroxide // *Acta Cryst.* – **2009**. – V. B65. – P. 647–658.
2. A.V. Shishkina, A.I. Stash, B. Civalleri, A. Ellern, V.G. Tsirelson. Electron-Density and Electrostatic-Potential Features of Orthorhombic Chlorine Trifluoride // *Mendeleev Commun.* – **2010**. – V. 20. – P. 161–164.
3. A.V. Shishkina, V.V. Zhurov, A.I. Stash, M. V. Vener, A.A. Pinkerton, V.G. Tsirelson. Noncovalent Interactions in Crystalline Picolinic Acid N-Oxide: Insights from Experimental and Theoretical Charge Density Analysis. // *Crystal Growth & Design* – **2013**. – V. 13. – P. 816–828.

4. Шишкина А.В., Сташ А.И., Парсонс С., Цирельсон В.Г. Экспериментальное и теоретическое и квантово-топологическое исследование атомных и молекулярных взаимодействий в тетраоксиде азота // Конференция-школа для молодых ученых “Дифракционные методы исследования вещества: от молекул к кристаллам и наноматериалам”. – Черногоровка – **2008**. – Тезисы доклада – С. 55.
5. Шишкина А.В., Сташ А.И., Парсонс С., Цирельсон В.Г. Экспериментальное и теоретическое и квантово-топологическое исследование ван-дер-ваальсовых взаимодействий в тетраоксиде азота // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – **2008** – Т. XXII – 3 (83) – С. 78–81.
6. Шишкина А.В., Сташ А.И., Парсонс С., Цирельсон В.Г. Экспериментальное и теоретическое и квантово-топологическое исследование атомных и молекулярных взаимодействий в тетраоксиде азота // XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов-2008”. – Москва – **2008**. – Тезисы доклада – С. 706.
7. Shishkina A., Stash A., Parsons S., Tsirelson V. The experimental and theoretical study of the atomic and molecular interactions in dinitrogen tetroxide // International Symposium on Molecular Materials: Chemistry, Solid State Physics, Theory, Nanotechnology. From Molecule to Molecular Device. “MOLMAT2008”. – Toulouse – **2008**. – Abstracts – P. 224.
8. Stash A., Shishkina A., Ellern A., Tsirelson V. The experimental and theoretical study of molecular interactions in chlorine trifluoride // 5th European Charge Density Meeting. – Glavedona – **2008**. – Abstracts. – P.103
9. A. Shishkina, A. Stash, V. Tsirelson. The molecular recognition in van der Waals crystals // IV International Conference on Molecular Materials: Chemistry, Solid State Physics, Theory, and Nanotechnology. “MOLMAT2010”. – Montpellier – **2010**. – Abstracts – P. 347.
10. V. Tsirelson, A. Stash, A. Shishkina. The electrostatic component of interactions in Van der Waals crystals // 14th Gas Phase Electron Diffraction Symposium. – Moscow State University; Moscow – **2011**. – Abstracts – P. 32.
11. F. Bertolotti, G. Gervasio, D. Marabello, A.V. Shishkina, A.I. Stash, V.G. Tsirelson. Molecular Recognition in van der Waals Crystals in terms of electron density // 40th Italian Crystallographic Association Conference. – Siena – **2012**. – Abstracts – P. 131-132.
12. F. Bertolotti, G. Gervasio, D. Marabello, A.V. Shishkina, A.I. Stash, V.G. Tsirelson. Calculating van der Waals crystals: some experiences // MSSC2011 Ab initio modeling in Solid State Chemistry. – Turin – **2011** – Abstracts – P. 2.
13. А.В. Шишкина, А.И. Сташ, М.В. Венер, В.Г. Цирельсон. Исследование нековалентных взаимодействий в кристалле N-оксида пикотиновой кислоты: кластерное приближение и модель с периодическими граничными условиями // XVI Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. – Иваново – **2012**. – Тезисы докладов – С. 105.