## ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ им. А. Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Вологжанина Анна Владимировна

## Топологический анализ как универсальный подход для изучения молекул в кристаллическом поле: от молекулярных органических соединений до ассоциатов с биомакромолекулами

1.4.4 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук

Москва – 2025

## СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ6
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ8
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ15
1.1. Топологическая квантовая теория «Атомы в молекулах» Р. Бейдера17
1.2. Стереоатомная модель строения кристаллических веществ
1.3. Метод поверхностей Хиршфельда30
1.4. Теоретические и экспериментальные подходы для получения
электронной плотности в кристалле
1.4.1. Квантово-химические расчеты
1.4.2. Уточнение рентгенодифракционных данных
1.4.2.1. Мультипольное уточнение прецизионных данных42
1.4.2.2. Уточнение структуры на основе модели несферических
атомов Хиршфельда (HAR)45
Глава 2. КАЧЕСТВЕННЫЕ ДАННЫЕ, ПОЛУЧАЕМЫЕ В РАМКАХ
ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ47
2.1. Анализ координационного окружения ионов металлов
2.1.1. Координационные связи в комплексных соединениях53
2.1.1.1. [Cu( <i>ppc</i> )(CH <sub>3</sub> OH)]·CH <sub>3</sub> OH
2.1.1.2. $[Cu_2(HPzOx)_2Cl_2Py_2]$
2.1.1.3. {[ZnBpe(Me <sub>2</sub> Mal)] · H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> и [Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> Bpe <sub>2</sub> ](HEt <sub>2</sub> Mal)58
2.1.1.4. (H <sub>2</sub> ppz)(Hppz) <sub>2</sub> [Mo(CN) <sub>8</sub> ]59
2.1.1.5. [Sn(Saldbh)Cl <sub>3</sub> ]61
2.1.1.6. $Cs[(UO_2)_2(n-C_3H_7COO)_4(OH)(H_2O)]$
2.1.2. Координационные связи щелочных металлов
2.1.3. Связь металлов с пи-лигандами
2.1.4. Многоцентровые взаимодействия77
2.1.5. Межмолекулярные взаимодействия атомов-
комплексообразователей с низкими координационными числами82
2.1.5.1. $[Sn_2(OCH_2CH_2NMe_2)_2(OPh)_2]$

2.1.5.2. $[Ag(NH_3)]_2[B_{10}Cl_{10}]$
2.2. Кристаллохимический анализ невалентных взаимодействий
2.2.1. Кристаллохимический анализ водородных связей
2.2.1.1. $[Cu_2(HPzOx)_2Cl_2py_2]$
2.2.1.2. (H <sub>2</sub> ppz)(Hppz) <sub>2</sub> [Mo(CN) <sub>8</sub> ]89
2.2.1.3. K <sub>2</sub> (L-Trp) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)
2.2.1.4. (H <sub>2</sub> bpe)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
2.2.1.5. Соединения, содержащие ламивудин
2.2.2. Кристаллохимический анализ галогенных взаимодействий100
2.2.2.1. Полибромиды и бромсодержащие соединения101
2.2.2.2. $M(Cl_2Gm)_3(BMe)_2$ (M = Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> )104
2.2.2.3. [Ag(NH <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> [B <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub> ] и (Ph <sub>4</sub> P) <sub>2</sub> [B <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub> ] · 3CH <sub>3</sub> CN110
2.2.2.4. [Sn(Saldbh)Cl <sub>3</sub> ]112
2.2.3. Кристаллохимический анализ стекинг-взаимодействий115
2.2.3.1. [Cu <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> (B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> )] и [{PPh <sub>3</sub> Cu}Cobdc]116
2.2.3.2. 1-Арил(гетарил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-оны119
2.2.3.3. Особенности межмолекулярных взаимодействий в
фоточувствительных соединениях 4,4'-бипиридилэтилена123
2.3. Молекулярные координационные числа
Глава 3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ДАННЫЕ, ПОЛУЧАЕМЫЕ В РАМКАХ
ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ
3.1. Атомные (ионные) объемы в различных приближениях135
3.1.1. Объем ионов неметаллов
3.1.2. Объем ионов металлов139
3.2. Молекулярные объемы в различных приближениях145
3.3. Парциальные вклады разных типов межмолекулярных взаимодействий в
энергию решетки и в площадь молекулярной поверхности150
3.3.1. Энергия координационных взаимодействий и площадь
поверхности полиэдра ВД атома металла152

3.3.2. Энергия межмолекулярных взаимодействий и площадь
поверхности соответствующей грани полиэдра ВД157
3.3.2.1. Зависимости E(Ω), E(S) и E(d) для всех видов
межмолекулярных взаимодействий157
3.3.2.2. Водородные связи D–H…A (D = N, O; A = N, O)159
3.3.2.3. Галогенные связи162
3.3.3. Парциальные вклады разных типов взаимодействий в суммарную
энергию или площадь поверхности молекулярных полиэдров ВД и
поверхность Хиршфельда166
3.3.3.1. [Cu <sub>2</sub> (HPzOx) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Py <sub>2</sub> ]166
3.3.3.2. [{PPh <sub>3</sub> Cu}Cobdc]167
3.3.3.3. $M(Cl_2Gm)_3(BMe)_2$ (M = Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> )169
3.3.3.4. [Sn(Saldbh)Cl <sub>3</sub> ]171
3.3.3.5. 1-Арил(гетарил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-оны172
3.3.4. Гидрофобные и гидрофильные взаимодействия в структуре
фармацевтически активных субстанций176
3.3.4.1. Бикалутамид177
3.3.4.2. Ацетат абиратерона179
3.3.4.3. Фавипиравир183
3.3.4.4. Ламивудин185
Глава 4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СМСКВ ДЛЯ СИСТЕМАТИЗАЦИИ БОЛЬШИХ
МАССИВОВ СТРУКТУРНЫХ ДАННЫХ
4.1. Особенности подрешеток, образованных галогенными связями BrBr189
4.2. Анализ межмолекулярных взаимодействий в полиморфах различных
соединений с помощью k-Ф критерия195
4.2.1. Фотохромные соединения состава С <sub>w</sub> H <sub>x</sub> N <sub>y</sub> O <sub>z</sub> 195
4.2.2. Анализ межмолекулярных взаимодействий в гексадецилбор-
содержащих клатрохелатах201
4.2.3. Анализ нековалентных взаимодействий в полиморфах
$FeBd_2(Br_2Gm)(BF)_2 \cdot CH_2Cl_2207$

4.2.4. Анализ нековалентных взаимодействий в кристаллах
$Co(Br_2Gm)_3(Bn-C_4H_9)_2$ и $Co(Cl_2Gm)_3(Bn-C_4H_9)_2$
4.3. Конформационный анализ иматиниба212
Глава 5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ ДЛЯ
ПОИСКА КОРРЕЛЯЦИЙ СОСТАВ – СТРУКТУРА – СВОЙСТВА217
5.1. Оценка ковалентности координационной связи с помощью атомных
поверхностей Хиршфельда217
5.1.1. Монокарбоксилатоуранилаты щелочноземельных металлов217
5.1.2. Комплексы серебра(I) и меди(I) с полиэдрическими анионами
бора218
5.2. Особенности строения низкокоординированных соединений d-металлов,
обладающих каталитическими свойствами
5.2.1. 2-(Диметиламино)этоксоаты олова(II) в реакции взаимодействия
полиэтиленгликоля с гексаметилендиизоцианатом
5.2.2. Силсесквиоксаны меди(II) в реакции окисления циклогексана
пероксидом водорода225
5.3. Условия фотоизомеризации эйкозаборат-аниона $[B_{20}H_{18}]^2$ - в кристаллах229
5.4. Гидрофобно-гидрофильный баланс координационных соединений237
5.4.1. Гетерометаллические полиядерные монокарбоксилатоуранилаты.238
5.4.2. Экстракционные свойства 2,3-бис(дифенилфосфинил)бута-1,3-
диена и 3,4-бис(дифенилфосфинил)-2,5-диметилгекса-2,4-диена по
отношению к U(VI)240
5.4.3. Карбоксил- и формил-замещенные клатрохелаты железа(II)241
Глава 6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ
6.1. Рентгенодифракционные эксперименты
6.2. Квантовохимические расчеты
6.3. Кристаллохимический анализ с помощью СМСКВ
6.4. Кристаллохимический анализ с помощью поверхностей Хиршфельда253
ЗАКЛЮЧЕНИЕ
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ
Приложение

### ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

- AbirAc ацетат абиратерона
- AbirOH свободное основание абиратерон
- Віс бикалутамид
- $d(A_i Y_j)$  межатомное (межъядерное) расстояние между атомами  $A_i$  и  $Y_j$
- Е<sub>св</sub> энергия связи
- E<sub>CE</sub> энергия парного взаимодействия, вычисленная методом CE-B3LYP
- ELF- Electron Localization Function
- ELI-D Electron Localization Indice Domains
- $h^{e}(\mathbf{r})$  значение локальной плотности электронной энергии
- HAR Hirshfeld Atom Refinement

Lam – ламивудин

- *N*<sub>f</sub> число граней полиэдра ВД
- *R*<sub>*C*Д</sub> радиус сферического домена
- RDG reduced density gradient
- $\rho(\mathbf{r}) \phi$ ункция распределения электронной плотности
- Saldbh N-салицилиденбензоилгидразинат
- S<sub>BД</sub> площадь поверхности полиэдра ВД
- S<sub>ПХ</sub> площадь атомной или молекулярной поверхности Хиршфельда
- "UNI" Universal (универсальное атом-атомное силовое поле)

 $V^{e}(\mathbf{r})$  – значение плотности потенциальной энергии

- V<sub>AM</sub> объем атомного или молекулярного домена в рамках теории AM
- $V_{B \ensuremath{\ensuremath{\mathsf{B}}\xspace}} -$  объем атомного или молекулярного полиэдра ВД
- V<sub>ПХ</sub> объем атомного или молекулярного домена, ограниченного поверхностью Хиршфельда
- $Fav-\varphi a в и п и р a в и p$

 $abla^2 
ho(\mathbf{r})$  – значение Лапласиана электронной плотности в КТ(3, -1)

Ω<sub>ij</sub> – телесный угол (в % от полного телесного угла в 4π стерадиан), под которым общая грань полиэдров ВД атомов A<sub>i</sub> и Y<sub>j</sub> видна из ядра любого из них

- АМ теория теория «Атомы в молекулах»
- ВД Вороной–Дирихле
- КП координационный полиэдр
- КЧ координационное число
- КТ критическая точка
- МКЧ молекулярное координационное число
- НЭП неподелённая электронная пара
- ОВПЭО теория теория отталкивания валентных пар электронной оболочки
- ПВД полиэдр Вороного-Дирихле
- ПХ поверхность Хиршфельда
- РГ ранг грани
- РСА рентгеноструктурный анализ
- СМСКВ стереоатомная модель строения кристаллического вещества
- ТФП теория функционала плотности
- ЭСП электростатический потенциал
- ЭП электронная плотность

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Несмотря на то, что в последние время наблюдается стремительный рост количества качественно структурно охарактеризованных неорганических, органических, металлорганических, координационных и макромолекулярных соединений, что формально предоставляет исследователям возможность обработки больших массивов данных, поиск корреляций между составом, строением и свойствами кристаллических веществ по-прежнему требует развития методов кристаллохимического анализа, в том числе методов искусственного интеллекта.

Точность предсказаний можно повысить, если анализируемые дескрипторы будут учитывать в явном или неявном виде особенности функции распределения электронной плотности ρ(**r**). Получение этой функции для больших рядов кристаллических соединений как с помощью экспериментальных данных, так и теоретических расчетов сталкивается с рядом затруднений. Поэтому сравнительный анализ дескрипторов химической связи, атомов и молекул, полученных в рамках различных методов описания кристаллической структуры, как опирающихся на функцию  $\rho(\mathbf{r})$ , так и анализирующих геометрические свойства точек, соответствующих атомам или группам атомов, является способом оценки взаимного согласования этих методов и границ их применимости, что обуславливает актуальность данного исследования. Так, несмотря на то что радиусы элементов десятилетиями успешно использовались для кристаллохимического анализа как внутри-, так и межмолекулярных взаимодействий, с начала 2000-х гг поиск новых типов межатомных взаимодействий или устойчивых ассоциатов нередко опирается на топологический анализ функции  $\rho(\mathbf{r})$  в рамках теории Р. Бейдера «Атомы в молекулах» (AM, [1]). В то же время, после подтверждения связывающего характера таких взаимодействий и оценки их энергии другими независимыми способами (например, методами магнетохимии, термографии, различными видами спектроскопии и т.п.), поиск таких контактов в кристаллах новых и

ранее опубликованных соединений заметно упрощается и возможен на основании анализа геометрических критериев – взаимного расположения структурных фрагментов или даже атомов.

С учетом того, что распределение  $\rho(\mathbf{r})$  в твердом теле является непрерывным, a применение теории AM приводит разбиению к кристаллического пространства на атомные и молекулярные домены, автор считает перспективным сравнить дескрипторы атомов, молекул и химической связи, получаемые в рамках этого метода, с аналогичными дискрипторами, вычисленными в рамках разбиений иного типа. Такими методами являются разбиение кристаллического пространства полиэдрами Вороного-Дирихле (ВД, [2]), которое с единых позиций позволяет выявить межатомные взаимодействия в разных типах кристаллических соединений, оценить объем и площадь поверхности любых структурных единиц, и поверхностями Хиршфельда (ПХ, [3]), которые помимо вышеперечисленных величин позволяют оценить энергию парных взаимодействий и выявить области разрежения/концентрации электронной плотности, НО применимы К ограниченному кругу объектов. Вышеуказанные дескрипторы атомов и молекул уже получили широкое использование в кристаллохимии, химии твердого тела и инженерии кристаллов, позволяя находить комплиментарные молекулы и фрагменты для образования систем «гость-хозяин» [4,5], выявлять каналы проводимости в протонных и ионных проводниках и пористых соединениях [6,7], оценивать правильность расшифровки и уточнения кристаллической макромолекулярных соединений [8.9]. структуры определять электронное состояние катионов металлов [10,11], предсказывать стабильность комплексов и сокристаллов [12,13] и т.д.. Ранее сравнение молекулярных объемов для 14 изолированных молекул показало, что объем молекулы, ограниченный поверхностью Хиршфельда (V<sub>IIX</sub>), превышает объем молекулярного домена (V<sub>AM</sub>), полученного с помощью теории AM, не более чем на 4% [14]. Однако ни для разбиения Вороного-Дирихле, ни для разбиения Хиршфельда сравнение дескрипторов атомов, молекул и

химической связи, полученных для кристаллического вещества, с таковыми, найденными в рамках теории «Атомы в молекулах», не проводилось. Проведенный автором сравнительный анализ выявленных в рамках трех методов анализа кристаллических веществ дескрипторов атомов и химических связей, позволивший выявить сходства и различия в описании межатомных и межмолекулярных взаимодействий, координационных чисел, атомных и молекулярных объемов, определяет <u>новизну</u> данной работы.

Цель работы. Разработка общего подхода к разбиению кристаллического пространства на области действия атомов и молекул на основе сравнительного анализа дескрипторов химической связи, атомных и молекулярных доменов, получаемых с использованием разбиения ВД, ПХ, с одной стороны, и теории «Атомы в молекулах», с другой, для определения границ их применимости, а также установления новых возможностей использования разбиения ВД или Хиршфельда в кристаллохимическом анализе.

Объекты исследования: координационные соединения ряда s-, p-, d- и fэлементов, полиэдрические соединения бора, соединения, содержащие фармацевтически активные субстанции, фоточувствительные соединения 4,4'бипиридилэтилена, 1-арил(гетарил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-оны, соли полибромид-анионов.

Задачи исследования включают в себя сравнение с помощью разбиения ВД, поверхностей Хиршфельда и теории Р. Бейдера «Атомы в молекулах» следующих дескрипторов атомов и межатомных взаимодействий в кристаллах органических, элементоорганических и координационных соединений:

1. информация о связывающих и вынужденных межатомных взаимодействиях;

2. данные о координационных числах ионов металлов и молекулярных координационных числах (числе ближайших соседей молекулы);

3. объем ионов металлов, неметаллов и многоатомных фрагментов;

4. корреляция между площадью межатомной или межмолекулярной поверхностью и энергией соответствующих взаимодействий.

Методы исследования: низкотемпературные, многотемпературные и прецизионные рентгенодифракционные исследования, квантовохимические расчеты кристаллических соединений в рамках теории функционала плотности, получение и анализ экспериментальной и теоретической функции распределения электронной плотности в рамках теории Р. Бейдера «Атомы в молекулах», анализ новых и ранее опубликованных кристаллических структур в рамках разбиения ВД и ПХ.

Научная новизна и практическая значимость работы заключаются в разработке нового подхода, позволяющего разделить с помощью разбиения BД связывающие и вынужденные межмолекулярные взаимодействия, информации о разнице между молекулярными координационными числами и объемами атомов и молекул, вычисленными в рамках трех методов кристаллохимического анализа, новых применениях разбиений ВД и ПХ. Показано, что с помощью атомных поверхностей Хиршфельда можно выявить взаимодействия между двух-И трехцентровые атомами металла И полиэдрическими соединениями бора. Предложены методы использования разбиения ВД для анализа твердофазных реакций и корреляционного анализа взаимосвязи между межмолекулярными взаимодействиями и молекулярной конформацией гибких молекул. Сделанные выводы основаны на решении и 78 12 уточнении новых структур, уточнении прецизионных рентгенодифракционных экспериментов, обработке 39 массивов данных о теоретическом распределении электронной плотности и сравнении в этих соединениях атомных и молекулярных дескрипторов, полученных тремя разными методами кристаллохимического анализа.

#### Основные положения, выносимые на защиту:

• Результаты сравнительного анализа координационных взаимодействий в почти 200 комплексах s-, p-, d- и f-соединений, 2696 межмолекулярных контактов в структуре органических и координационных соединений в рамках

различных методов, который подтвердил, что разбиение Вороного-Дирихле может быть использовано для разделения связывающих и несвязывающих (вынужденных) межатомных взаимодействий.

• Результаты сравнительного анализа атомного и молекулярного объема, получаемых в рамках различных методов кристаллохимического анализа, которые свидетельствуют, что корреляция между объемом иона неметалла в рамках различных методов отсутствует, величина  $V_{BД}$  (объем полиэдра ВД) или  $V_{\Pi X}$  атома-комплексообразователя превышает величину  $V_{AM}$  в среднем на 14 или 20 %, причем разница снижается с ростом заряда ядра, а для многоатомных структурных единиц молекулярный объем  $V_{BД}$  и  $V_{\Pi X}$ отличается от  $V_{AM}$  в среднем на 2 и 5% и остается неизменным в различном окружении и при различной конформации.

• Результаты сравнительного анализа энергии парных взаимодействий и площади соответствующей межатомной поверхности, которые показали наличие корреляции между ними для 172 координационных связей и отсутствие корреляции для 696 межмолекулярных взаимодействий, соответствие парциального вклада различных типов межмолекулярных взаимодействий в площадь поверхности молекулярного полиэдра ВД и поверхности Хиршфельда.

• Применение атомных поверхностей Хиршфельда для анализа координационных связей.

• Применение разбиения Вороного-Дирихле для поиска факторов, определяющих фоточувствительность в рядах кристаллических соединений, конформацию гибких молекул и стабилизирующих образование полиядерных гетерометаллических комплексов урана.

Личный вклад автора. Выбор темы, постановка задач и целей исследования, обсуждение и обобщение полученных результатов, а также научных положений и выводов, выносимых на защиту, принадлежат автору данной работы. Интерпретация результатов структурных и расчетных

исследований, топологический и корреляционный анализ атомов, молекул и межмолекулярных взаимодействий выполнены автором лично.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены автором на Международных конференциях: «23rd Congress of the International Union of Crystallography» (2014, Монреаль, Канада), «7th European Charge Density Meeting» (2016, Варшава, Польша), «32nd European Crystallographic Meeting» (2019, Вена, Австрия), «16<sup>th</sup> International Conference of the Asian Crystallographic Association» (2019, Сингапур, Сингапур), 25th Congress of the International Union of Crystallography (2021, Прага, Чехия), 2<sup>nd</sup> International Symposium «Non-Covalent Interactions in Synthesis, Catalysis, and Crystal Engeneering» (2022, Москва, Россия), а также на всероссийских конференциях: VII Национальная кристаллохимическая конференция (2013, Суздаль), "ИНЭОС-60. Химия Элементоорганических соединений И полимеров" (2014, Москва), VIII Национальная кристаллохимическая конференция (2016, Суздаль), Х Национальная кристаллохимическая конференция (2022, Приэльбрусье), XI Национальная кристаллохимическая конференция (2024, Нальчик).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 32 статьи в рецензируемых журналах и тезисы докладов 11 конференций.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, выводов, списка цитируемой литературы (349 источников) и приложения. Материал диссертации изложен на 304 страницах, содержит 95 рисунков и 55 таблиц.

Работа выполнялась в соответствии с планами научноисследовательских программ ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН при поддержке Совета по грантам Президента РФ, Российского фонда фундаментальных исследований и Российского научного фонда.

Автор выражает благодарность коллегам, предоставившим монокристаллы для исследований: д.х.н. М.С. Нечаеву, д.х.н. В.В. Авдеевой, д.х.н. Е.А. Малининой, к.х.н. Г.А. Бузанову, к.х.н. Е.Н. Зориной-Тихоновой,

асп. А.С. Чистякову, д.х.н. Ю.В. Торубаеву, д.х.н. Л.Б. Сережкиной, д.х.н. Д.В. Пушкину, д.х.н. А.В. Савченкову, д.х.н. П.П. Пурыгину, к.х.н. В.В. Клепову, к.х.н. Ю.П. Зарубину, асп. Н.А. Бондаревой, д.х.н. А.А. Голованову, к.х.н. Д.М. Гусеву, к.х.н. И.С. Одину, к.х.н. С.В. Менкач, к.х.н. Л.В. Пеньковой, д.х.н. И.И. Сейфуллиной, к.х.н. Н.В. Шматковой, д.х.н. О.А. Варзацкому, д.х.н. Я.З. Волошину, д.х.н. А.С. Белову, к.х.н. А.В. Долганову, к.х.н. Е.Г. Лебедь, к.х.н. Г.Е. Зелинскому, к.х.н. Е.В. Балагуровой, д.х.н. В.К. Брель, к.х.н. О.И. Артюшину, В.П. Моргалюку, м.н.с. П.А. Буйкину, д.х.н. А.Н. Биляченко, к.х.н. М.М. Левицкому, к.х.н. Л.С. Шульпиной, д.х.н. Г.В. Шульпину, к.х.н. М.С. Гойзману, а также предоставившим массивы дифракционных данных д.х.н. К.А. Лысенко, к.х.н. А.Ф. Смольякову, к.х.н. Д. Тчебинскому и д.х.н. Г.В. Романенко, проводившему квантово-химические расчеты д.х.н. А.А. Корлюкову, а также всем соавторам научных публикаций. Автор искренне признательна акад. И.Л. Еременко и д.х.н. А.А. Корлюкову за помощь и поддержку на всех этапах работы и своим коллегам д.ф.-м.н. И.В. Ананьеву, к.х.н. А.С. Голубю, к.х.н. И.В. Федянину за плодотворные научные дискуссии.

#### Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Одной ИЗ ОСНОВНЫХ задач кристаллохимии является изучение взаимосвязей между кристаллической структурой соединений И ИХ физическими и химическими свойствами [15]. Решение данной задачи стало возможным благодаря развитию дифракционных методов структурного анализа, с помощью которых получают данные о кристаллической структуре - расположении атомов, ионов или молекул в трехмернопериодическом кристаллическом пространстве – на атомном уровне. Помимо информации о кристаллической решетке, симметрии кристалла, параметрах элементарной ячейки и координатах атомов, рентгеноструктурный эксперимент дает возможность установить особенности теплового движения атомов, области действия атомов (атомные домены), выявить особенности химического связывания между атомами, изучить функцию распределения электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  и много другое. Более того, взаимосвязь между любым из дескрипторов кристаллического пространства и свойствами вещества, магнитными, оптическими, электронными И другими, может быть установлена не только для положений атомов, усредненных по времени измерения, но и в динамике, когда отслеживаются быстрые изменения структуры кристалла.

Несмотря на то, что самая точная информация об атомных дескрипторах и особенностях химического связывания получается из анализа  $\rho(\mathbf{r})$ , упрощенные методы анализа кристаллического пространства, позволяющие быстро оценить валентное и спиновое состояние иона металла, гибридизацию атома неметалла, стереоэлектронные эффекты, а также наличие или отсутствие химической связи, были и остаются необходимым инструментом работы для специалистов. Самым простым из них и исторически самым первым был анализ межатомных расстояний, который позволил не только определить строение ряда органических, неорганических и координационных соединений, но и подтвердил основные положения теории ОВПЭО, явление делокализации электронов, влияние стереоэлектронных эффектов на строение

молекул. В дальнейшем анализ межатомных и межмолекулярных расстояний привел к появлению различных систем радиусов, характеризующих атомы и ионы в кристалле:

- атомных радиусов Слейтера [16];

- ионных радиусов Шеннона, зависящих от валентного состояния элемента и, для катионов, природы атомов окружения [17,18];

- систем межмолекулярных (или ван-дер-ваальсовых) радиусов для описания межмолекулярных взаимодействий [19,20].

В основе всех этих систем радиусов лежит представление об атоме или ионе как недеформируемой сфере, а образование химической связи предполагает соприкосновение сферических атомов. Эти допущения требуют с одной стороны осторожного выбора «опорных» структур, на основании которых будет определяться радиус того или иного атома или иона, а с другой приводят к вынужденно ограниченному применению полученных радиусов объектами близкой природы (ионные радиусы используются для анализа ионных соединений, атомные радиусы Слейтера – для анализа органических молекулярных соединений и т.д.). Тем не менее, эмпирические радиусы Слейтера и ионные радиусы до сих пор применяются для оценки валентного и спинового состояния катиона металла в неорганических и координационных Ван-дер-ваальсовы радиусы успешно соединениях. применяются ДЛЯ межмолекулярных взаимодействий, выявления И анализа однако одновременное существование различных систем этих радиусов и разработка новых [21,22] отражают тот факт, что атомы (ионы) несферичны и легко деформируемы, а значит в ряде случаев анализ связности молекул в пространстве на основании этой величины встречается с рядом сложностей. Кроме взаимодействие недеформируемых сфер того, предполагает образование в пространстве пустот, не принадлежащих ни одному из атомов кристалла, что не имеет физического смысла.

Помимо межатомных расстояний, в кристаллохимическом анализе широко распространены такие дескрипторы кристаллического пространства

как атомный и молекулярный объем (или объем атомного или молекулярного домена), а также площадь поверхности атомного или молекулярного домена. Информация об атомных и молекулярных объемах дает возможность не только изучения внутри- и межмолекулярных взаимодействий различной природы, но и комплементарности соединений включения, комплексов малых молекул с белками и соединений, построенных по принципу «гость-хозяин», а также физико-химических свойств материалов, например, сорбционных. Молекулярная поверхность часто используется для визуализации таких молекулярных свойств как электростатический потенциал, природа внешних или внутренних по отношению к поверхности атомов, кривизна поверхности, гидрофобно/гидрофильный баланс и т.д. Информация об области действия атома в пространстве используется при определении заряда или дипольного момента атома.

Наиболее распространенными методами кристаллохимического анализа, основанными на разбиении кристаллического пространства на области, принадлежащие атомам, группам атомов и молекулам, являются топологическая квантовая теория «Атомы в молекулах» Р. Бейдера (теория AM, [1]), разбиение пространства с помощью поверхностей Хиршфельда (ПХ, [3]) и стереоатомная модель строения кристаллических веществ (СМСКВ, [2]). Рассмотрим особенности каждого из этих методов, области применения и уже известные ограничения относительно получаемых в рамках этих методов дескрипторов и объектов исследования.

# 1.1. Топологическая квантовая теория «Атомы в молекулах» Р. Бейдера

Наиболее физически обоснованным способом определения области действия атома в пространстве является использование топологической квантовой теории «Атомы в молекулах» Р. Бейдера, анализирующей особенности функции распределения электронной плотности ρ(**r**) (ЭП). Для этого функция распределения ЭП в аналитическом виде получается из данных

прецизионного рентгеноструктурного эксперимента (далее – экспериментальная функция  $\rho(\mathbf{r})$ ) при уточнении заселенностей сферическисимметричной валентной оболочки атома и описывающих ее деформацию мультипольных параметров [23]. Полученное распределение ЭП можно напрямую сравнивать с распределением ЭП, рассчитанным методами квантовой химии [24]. В последнем случая ЭП (теоретическая функция  $\rho(\mathbf{r})$ ) может быть получена как для кристалла, так и для изолированной молекулы или кластера из нескольких молекул или атомов.

Топологический анализ особенностей распределения функции  $\rho(\mathbf{r})$  в пространстве, поиск локальных и глобальных экстремумов позволяет выявить ее локальные максимумы (критические точки (3, –3) или KT(3, –3)), которые отвечают положениям ядер атомов, локальные минимумы (KT(3, +3) или центры клеток), а также седловые точки, соответствующие максимумам ЭП на линиях химических связей и в центрах циклов, соответственно (KT(3, –1) и KT(3, +1)). Атомный домен в рамках теории AM задается объединением ядрааттрактора с его бассейном в векторном поле градиента ЭП  $\nabla \rho(\mathbf{r})$ . Область действия аттрактора ограничена поверхностью нулевого потока в поле вектора градиента ЭП, такой что для всех точек на ее поверхности:

 $\nabla \rho(\boldsymbol{r}) \cdot \boldsymbol{n}(\boldsymbol{r}) = 0,$ 

где **n** – нормаль к поверхности. Не только индивидуальные атомы, но и связанные группы соседних атомов или молекулы ограничены поверхностью нулевого потока, ЧТО позволяет использовать ЭТУ поверхность ДЛЯ определения, являются ли части полной системы (атомы в молекуле, молекулы в кристалле и др.) изолированными или находятся в тесном контакте. поверхности КТ(3, -1) находится Поскольку на нулевого потока, разделяющего атомы, то наличие общей межатомной (или межмолекулярной) поверхности является необходимым условием образования химической связи.

В качестве примера на рис. 1 приведены атомные домены атома хлора в кристаллах Cl<sub>2</sub> [25] и атома никеля в ГЦК решетке [26], ограниченные поверхностью нулевого потока. В обоих случаях как для ковалентных связей

и связей металл-металл, так и для межмолекулярных взаимодействий КТ(3, – 1) расположена на середине межатомного расстояния для пары связанных атомов. Более того, межатомная поверхность, которая проходит через критическую точку связи, в ее окрестностях практически плоская (рис. 1) и линия связи является ее нормалью.



**Рисунок 1.** Атомные домены (**a**) атома хлора в структуре  $Cl_2$  [25], (**c**) атома никеля в ГЦК решетке [26] и их полиэдры ВД (**b**, **d**). На рис. 1с маленькими черными и белыми сферами отмечены KT(3, -1) и KT(3, +1).

В двойных и тройных солях щелочных металлов межатомные поверхности в окрестностях КТ(3, -1) также искривлены незначительно, однако атомная поверхность смещена в сторону более электроотрицательного

атома (рис. 2). Это позволило Pendas и соавт. в ряде работ предложить сглаженные полиэдры (weighted proximity polyhedra) в качестве образа атома в кристалле [27–30]. В этих работах также отмечается, что сдвиг межатомной границы, связанный с изменением природы атомов в изоструктурных соединениях, сопровождается появлением дополнительных граней на сглаженных полиэдрах без изменения числа критических точек связей. Pendas и соавт. также отмечают удобство использования сглаженных полиэдров для изображения всех критических точек, поскольку критические точки связи, цикла и клеток будут лежать на поверхности атомного домена, ограниченного поверхностью нулевого потока, а именно, образуют вершины, ребра и грани сглаженного полиэдра.



**Рисунок 2.** Атомные домены (**a**) ионов калия и фтора в структуре KF [30], (**c**) ионов цезия, стронция и фтора в перовскитоподобной структуре  $CsSrF_3$  [27]. Соответствующие полиэдры ВД приведены на рис. (**b**, **d**).

Таким образом, образом атома в рамках теории АМ является его атомный домен, для которого можно оценить такие свойства как объем (V<sub>AM</sub>) площадь поверхности (S<sub>AM</sub>), заряд (Q<sub>AM</sub>), момент и другие интегрированием соответствующей функции по атомному бассейну. Необходимым условием существования химической связи является наличие критической точки (3, -1), расположенной на связевом пути, соединяющем атомы. Возможность преобразовать данные о функции  $\rho(\mathbf{r})$  в молекулярные графы, показывающие связность атомов на качественном уровне, вычислить на ее основании другие функции (электростатический потенциал, дипольный момент, заселенность dорбиталей переходных металлов, ELF – Electron Localization Function и др.), позволяющие охарактеризовать атомы и химические связи с различных точек зрения, визуализировать молекулярные поверхности и с единых позиций исследовать широкий круг объектов сделали данный метод анализа химических соединений широко распространенным «орудием» химиков в целом и кристаллографов в частности. К сожалению, метод не лишен недостатков. Прежде всего – это трудности с получением функции  $\rho(\mathbf{r})$  для большого числа однотипных соединений, что затрудняет поиск взаимосвязей между дескрипторами функции распределения электронной плотности и свойствами соединения. Кроме того, существуют целые классы объектов, например: π-комплексы металлов, полиэдрические соединения бора, пары молекул, соединенных слабыми ненаправленными межмолекулярными взаимодействиями, в которых топологические особенности  $\rho(\mathbf{r})$  зависят от способа получения и анализа функции. В частности, для таких соединений как правило число обнаруженных КТ(3, -1) меньше ожидаемого числа взаимодействий [31].

#### 1.2. Стереоатомная модель строения кристаллических веществ

Успешное использование сглаженных полиэдров в качестве образа атома в кристалле свидетельствует о том, что разбиение кристаллического пространства на выпуклые полиэдры, отвечающие атомным доменам, позволяет существенно ускорить кристаллохимический анализ как минимум

на качественном уровне. В рамках таких подходов необходимым условием образования химической связи является наличие общей грани у атомных (молекулярных) доменов, а локальные минимумы ЭП определяются как ребра или вершины полиэдров. Развитие данных методов требует понимания, какие именно из граней полиэдра отвечают КТ(3, -1), поскольку в общем случае количество граней полиэдра превышает число связевых КТ, а также, каковы ограничения в применении различных дескрипторов атома или связи в рамках различных разбиений кристаллического пространства, не основанных на использовании теоретической или экспериментальной ЭП.

Одним из вариантов разбиения пространства из множества точек, частным случаем которого является трехмерно-периодическое кристаллическое пространство, является разбиение Вороного-Дирихле (ВД). В рамках СМСКВ атомные домены описываются их полиэдрами ВД – многогранниками, образованными выпуклыми множеством точек пространства, которые расположены ближе к атому А, чем к любому другому атому в кристалле. Впервые идея об использовании полиэдров ВД в качестве образа атома в кристалле была выдвинута Niggli в 1927 г. [32] и в дальнейшем использовалась для кристаллографического анализа как простых, так и сложных веществ [33-38]. Область действия группы атомов или молекулы (молекулярный полиэдр ВД, не обязательно выпуклый) определяется при этом как сумма всех атомных полиэдров ВД, образующих группу атомов, ион или молекулу [39].

Количественными дескрипторами атомного домена в рамках СМСКВ являются объем полиэдра ВД ( $V_{Bd}$ ), площадь поверхности полиэдра ВД ( $S_{Bd}$ ), радиус сферы, объем которой равен  $V_{Bd}(R_{Cd})$ , число граней полиэдра ВД ( $N_f$ ), смещение атома из геометрического центра тяжести его полиэдра ВД ( $D_A$ ), безразмерный второй момент инерции полиэдра ВД ( $G_3$ ). Использование в кристаллохимическом анализе величины  $R_{Cd}$  удобно с точки зрения ее сравнения с атомными и ионными радиусами элементов. Многочисленные работы последних трех десятилетий показали, что для конкретного

химического окружения и валентного состояния катиона металла объем атомного домена, а значит, и величина R<sub>CД</sub> является константой, в отличие от радиусов, ионных зависящих от координационного числа атомакомплексообразователя [10,37]. Сравнение различных систем радиусов выявило, что для тяжелых щелочных и щелочно-земельных элементов величина R<sub>CЛ</sub> близка к их ионным радиусам [40,41], а для ряда неметаллов – к их ван-дер-ваальсовым радиусам [[2]. При этом при анализе гетероатомных соединений в рамках СМСКВ возникает проблема учета химической природы и валентного состояния атомов, которое должно проявляться в изменении объема атомного домена и, следовательно, величины R<sub>CI</sub>. Данная проблема либо игнорировалась для упрощения расчетов, либо решалась сдвигом межатомной поверхности в сторону одного из взаимодействующих атомов [42], что возвращает исследователей к вопросу выбора этого соотношения и проблеме возникновения в пространстве областей, не принадлежащих ни одному из атомов и/или минорных граней полиэдра.

Как видно из рис. 1 и 2, не только сглаженные полиэдры, но и полиэдры Вороного-Дирихле в ряде случаев остаются топологически подобны соответствующему атомному домену. Это позволило Блатову и Сережкину предположить соответствие между критическими точками функции  $\rho(\mathbf{r})$  и некоторыми дескрипторами полиэдра ВД [2]. Так, в общем случае критическим точкам связи, цикла и клетки будут отвечать грань, ребро и вершина полиэдра ВД (табл. 1). Помимо этого, в рамках двух приближений можно поставить в соответствие друг другу такие количественные дескрипторы как объемы атомных и молекулярных доменов. Было предложено использовать телесный угол грани как меру прочности взаимодействия [37,43], смещение атома из центра его полиэдра ВД как стереохимическую активность его неподеленной электронной пары [44], а второй момент инерции полиэдра ВД как степень неравномерности окружения атома в кристаллическом поле [45].

**Таблица 1.** Соотношение между топологическими элементами кристаллического пространства в теории АМ, СМСКВ и разбиении Хиршфельда.

	Τεορμα ΔΜ	СМСКВ	Разбиение
	Теория Ам	CIVICIAD	
			Хиршфельда
Взаимодействие	KT(3, -1)	«главная» грань	Общая
		полиэдра ВД	межатомная
			грань
Центр цикла	KT(3, +1)	Ребро полиэдра	Отсутствует
		ВД	
Центр «клетки»	KT(3, +3)	Вершина	Пустоты
		полиэдра ВД	разбиения
Объем атома,	V <sub>AM</sub>	V <sub>ВД</sub>	$V_{\Pi X}$
функциональной			
группы,			
молекулы			
Прочность	Есв	S <sub>BД</sub>	$E_{CE}, S_{\Pi X}$
взаимодействия			

Из табл. 1 следует, что число граней полиэдра ВД N<sub>f</sub> должно совпадать с координационным числом атома (числом критических точек связей), однако в общем случае это неверно. В случае атомов, равномерно окруженных другими атомами (ионные соединения, простые металлы и их сплавы, атомы комплексообразователи без неподелённых электронных пар), количество КТ(3, -1) действительно может совпадать с числом граней атомного домена или полиэдра ВД, что позволяет использовать последние для определения координационного числа атома или иона [46]. История использования молекулярных полиэдров для определения молекулярного координационного числа также насчитывает несколько десятилетий [34,39,47]. Однако для подавляющего большинства кристаллических соединений (простых веществ, координационных соединений, молекулярных кристаллов, макромолекул и др.) кристаллическое окружение атома неравномерно, что приводит к тому, что общее количество граней полиэдра ВД значительно превышает ожидаемое КЧ атома. В соответствии с [43] при определении КЧ атомов на основании разбиения ВД следует учитывать только «главные» грани полиэдра – такие,

которые характеризуются существенно ненулевой площадью поверхности и для которых отрезок, соединяющий два атома, пересекает их общую грань полиэдра ВД. «Минорные» грани полиэдра, отвечающие «непрямым» взаимодействиям, для которых отрезок, соединяющий два атома, не пересекает их общую грань, и «прямым» взаимодействиям с малой площадью поверхности при определении координационных чисел не должны учитываться. Систематические данные о том, действительно ли «непрямые» взаимодействия не могут отвечать связывающим взаимодействиям, и какое значение площади грани или ее телесного угла отвечает связывающим взаимодействиям отсутствуют, что является ограничивающим фактором для развития применения разбиения Вороного-Дирихле в кристаллохимии.

Вершина полиэдра ВД является топологическим эквивалентом КТ(3, +3) или области с минимальной концентрацией ЭП, а ребра полиэдра – путями, связывающими этими области. Другими словами, они показывают те области кристаллического пространства, транспорт ионов через которые будет встречаться с наименьшим сопротивлением. Этот факт может быть использован для определения каналов проводимости ионов в ионных проводниках. Сравнением трех методов, разбиения BД. разбиения поверхностями Хиршфельда и экспериментальной ЭП, было подтверждено, что оба метода удовлетворительно описывают топологию и направление каналов проводимости [7]. Аналогичное сравнение для ряда литий-ионных проводников (тройных оксидов и сульфидов лития) подтвердило хорошее описание проводимости сравнением с рядом квантово-химических расчетов [48]. В связи с этим, разбиение Вороного было использовано для описания ионной проводимости в литий- [49–51], натрий- [52–55], рубидий- [56], цинк-[57] и марганецсодержащих [58] ионных электролитах, а также соединениях с кислородной электропроводностью [59-61]. Авторы обзора [48] однако обращают внимание на то, что кристаллические структуры соединений этого типа могут нести в себе неопределенность в точном положении катионов (разупорядочение одного иона по нескольким положениям с разной

заселенностью или частичное замещение одного катиона другим, которое рассматривать не только как истинный раствор, можно но и как упорядоченную структуру в некоторой суперячейке), что затрудняет анализ таких соединений топологическими методами. Отмечается также, что анализ ионной проводимости в рамках данного метода должен учитывать размер иона, наличие в канале проводимости одноименно-заряженных ионов, его изолированность или чрезмерную изогнутость. Более полный анализ требует дополнительных полученных результатов также квантовохимических расчетов для подтверждения пути миграции с наименьшей энергией и оценки ширины запрещенной зоны [58,62].

Помимо того, что наличие критической точки или топологического дескриптора полиэдра ВД позволяет делать качественные предположения о наличии или отсутствии химической связи, положении «пустоты» и ее изолированности от других пустот, практический интерес представляют и количественные молекулярных дескрипторы атомных И доменов. Количественные характеристики в рамках двух теорий могут быть прямыми эквивалентами: например, объем атомов, функциональных групп и молекул. Объем атомного или молекулярного домена, оцененный В рамках стереоатомной модели, может как полностью совпасть с объемом атомного домена (атомов – в простых соединениях, молекул – в мономолекулярных), так и существенно от него отличаться по причине смещения межатомной поверхности нулевого потока В сторону одного ИЗ химически неэквивалентных атомов. В связи с этим представляет интерес проверить, воспроизводятся ли выводы, сделанные с помощью СМСКВ (например, о объема атома-комплексообразователя постоянстве В зависимости OT электронного строения и природы атомов окружения или многоатомной молекулы независимо от ее конформации), в рамках других методов кристаллохимического анализа, основанных на разбиении кристаллического пространства.

В ряде работ были предложены и менее очевидные корреляции между количественными дескрипторами полиэдров BД И электронными дескрипторами атома или химической связи. Например, площадь граней, взаимодействию, отвечающая некоторому может сравниваться служить в рамках стереоатомной модели непосредственно, а может взаимодействия дескриптором прочности или электронодонорной способности лигандов. Так, использование телесного угла граней полиэдров ВД для оценки электронодонорной способности лигандов по отношению к катиону уранила показало, что более электронодонорные лиганды в среднем образуют с катионом урана(VI) общую грань полиэдров ВД с большей поверхностью, чем менее электронодонорные. Более того, изменение характерной площади поверхности грани полиэдра ВД совпадает с установленным экспериментально рядом взаимного замещения лигандов в соединениях урана(VI) [63,64], что позволяет использовать телесные углы для расширения этого ряда и для оценки возможного состава гетеролигандных комплексов уранила.

Идея о пропорциональности площади поверхности грани и прочности связи для пары взаимодействующих атомов основана на предположении о том, что сближение двух атомов будет сопровождаться увеличением энергии связи между ними и одновременно увеличением площади поверхности межатомной грани. Однако для того чтобы сравнить две величины, нужно знать не только площадь поверхности грани, но и энергию взаимодействия. Для некоторых связей энергия может быть определена экспериментально с использованием данных термохимических исследований, данных ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. В некоторых случаях энергии связей изолированных молекул можно рассчитать квантово-химически через энергии диссоциации. В рамках теории АМ для ряда межмолекулярных взаимодействий и для некоторых координационных энергию взаимодействия Е<sub>св</sub> можно оценить, используя формулу Эспинозы-Молинса-Лекомта:

$$E_{cB} \approx -0.5 V^{e}(\mathbf{r}), \qquad (1)$$

где V<sup>e</sup>(**r**) – значение локальной потенциальной энергии в KT(3, –1). Первоначально формула была предложена на основании статистического анализа данных для ряда водородных связей [65], потом была расширена на другие взаимодействия «закрытых оболочек» или взаимодействия «промежуточного типа», для которых в KT(3, –1), соответственно,  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$  и h<sup>e</sup>(**r**) > 0 или  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$  и h<sup>e</sup>(**r**) < 0 [66–68]. Для других межмолекулярных взаимодействий могут использоваться ее модификации, например, для галогенных связей [69] было предложено использовать формулу:

$$E_{cB} \approx -\gamma V^{e}(\mathbf{r}).$$
 (2)

где  $\gamma = 0.47(3), 0.57(3)$  и 0.67(5) для связей с участием атомов хлора, брома или иода. Это и другие исследования [70] показывают, что в общем случае  $E_{cB}$  прямо пропорциональна величине  $V^{e}(\mathbf{r})$ , где коэффициент пропорциональности зависит от природы взаимодействующих атомов.

Для использования площади поверхности грани полиэдра ВД в качестве меры прочности взаимодействия также нужно принять во внимание ряд ограничений. Прежде всего, наличие «минорных» граней может привести к значительным различиям в площади поверхности «главной» грани даже при одном межатомном расстоянии для двух взаимодействующих атомов. Кроме того, площадь поверхности грани полиэдра ВД по определению не зависит от природы взаимодействующих атомов, тогда как энергия взаимодействия для химически разных пар атомов, расположенных на одном расстоянии, – зависит.

Несмотря на перечисленные выше ограничения в определении качественных и количественных дескрипторов, разбиение Вороного-Дирихле нашло широкое применение в кристаллохимическом анализе всех типов кристаллических соединений от простых веществ и интерметаллидов до макромолекулярных соединений. Так, анализ молекулярных координационных чисел в мономолекулярных соединениях свидетельствует в пользу того, что предположение о стремлении последних к образованию плотнейших упаковок должно быть скорректировано в пользу гипотезы о

стремлении к образованию наиболее равномерных упаковок [39,47]. Анализ объема атомных доменов атомов-комплексообразователей свидетельствует о что ОН зависит от природы И валентного состояния том, атомакомплексообразователя природы окружения. И атомов но не ОТ координационного числа атома-комплексообразователя [2,71]. Этот факт свидетельствует в пользу гипотезы о том, что атомы в кристаллическом поле легкодеформируемыми сферами постоянного можно считать объема. Предположение о постоянстве объема молекулярных фрагментов независимо от конформации молекулы и природы окружения в неявном виде используется при использовании полиэдров ВД для оценки качества и правильности уточнения кристаллических структур белков [9], возможности образования комплексов гость-хозяин в кукурбитурилах [4], соответствия объема полости в сорбентах и молекул гостя [72]. Последние два примера показывают, что полиэдры ВД могут быть использованы для поиска и анализа пустот и каналов проводимости в кристаллах металл-органических каркасов [72–74] и ионных электролитов [57,75]. Помимо этого, отметим ряд работ, где полиэдры ВД были использованы для оценки объема и типа упаковки белков [76-78], площади поверхности молекул [79], при анализе межмолекулярных взаимодействий между белками [9,80]. Интересный пример качественного сравнительного анализа в рамках СМСКВ представляет собой анализ межмолекулярных взаимодействий в полиморфных соединениях, в котором на примере ряда соединений было показано, что различные полиморфные соединения характеризуются разным набором межмолекулярных соединений (тип взаимодействия и количество обнаруженных связей этого типа) [81-84], что может быть использовано для определения границ существования различных полиморфов для рядов кристаллических соединений, структура которых была получена при постепенном изменении внешних условий. Несмотря на широкие возможности применения для кристаллохимического анализа, серьезным недостатком разбиения ВД остаётся игнорирование при построении атомных и молекулярных доменов природы их атомов. Это делает

невозможным оценку электронодонорных электроноакцепторных И фрагментов молекул, поиск комплиментарных фрагментов, сравнение прочности взаимодействий между различными парами атомов, расположенных на одном расстоянии и др. Еще одно ограничение связано с тем, что атомные и молекулярные полиэдры ВД могут быть построены только для конденсированного состояния, и оценить эффект кристаллического поля на различные связи, атомы и функциональные группы при переходе из газовой фазы в конденсированную с помощью этого метода невозможно.

#### 1.3. Метод поверхностей Хиршфельда

Среди методов кристаллохимического анализа преимущественно молекулярных, реже – ионных соединений, основанных на разбиении кристаллического пространства с учетом электронного строения атомов, большое распространение получило разбиение с помощью поверхностей Хиршфельда. В этом случае ЭП  $\rho_{\text{procrystal}}(\mathbf{r})$  в каждой точке кристаллического пространства определяется как сумма вкладов в общую ЭП  $\rho_{\text{atom}}(\mathbf{r})$  невзаимодействующих сферических атомов [85]. Тогда для каждой молекулы можно задать весовую функцию w(**r**) такую что:

 $w(\mathbf{r}) = \rho_{\text{promolecule}}(\mathbf{r}) / \rho_{\text{procrystal}}(\mathbf{r}).$ (3)

Значения  $w(\mathbf{r})$  изменяются в диапазоне от 0 до 1 и свойства молекулы получаются интегрированием функции распределения ЭП как  $w(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})$ . В отличие от теории АМ и стереоатомной модели, межмолекулярная поверхность в этом случае отсутствует, что упрощает интегрирование и позволяет непосредственно сравнивать молекулы в газовой фазе и в кристалле [86]. Однако отсутствие молекулярной поверхности приводит к тому, что области принадлежащие пространства, соседним молекулам, могут перекрываться. Поэтому в работе [87] было предложено ограничить молекулярные домены в кристалле поверхностями, внутри которых  $w(\mathbf{r}) \ge 0.5$ . Другими словами, область пространства, в которой вклад в электронную плотность от некоторого атома или от всех атомов одной молекулы выше, чем

вклад от остальных атомов или молекул, считается, соответственно, атомным или молекулярным доменом. В рамках данного приближения на пустоты приходится не более 5% кристаллического пространства, а области пространства, одновременно «принадлежащие» двум и более молекулам отсутствуют. Спакман и Байром (Spackman & Byrom, [87]) установили, что для молекул мочевины, формамида и воды в структуре льда VIII ошибка оценки числа электронов и дипольного момента с помощью разбиения поверхностями Хиршфельда в сравнении с теорией АМ составляет 0.5% и 13%, соответственно. Аналогичные расчеты для ацетилена, бензола, глицина, циановодорода и 2-метил-4-нитроанилина [88], а также LiF и CS<sub>2</sub> [89] показали хорошее соответствие между двумя моделями. Сравнение площади поверхности и объема изолированных молекул некоторых спиртов, кетонов, карбоновых кислот, аминокислот и углеводородов (всего 14 соединений) с помощью поверхностей Хиршфельда и изоповерхности 0.002 а.е. плотности дает ошибку в среднем 0.5 и не более 4%, соответственно. При этом поверхности Хиршфельда «занижают» общее количество электронов в молекуле, что приводит также к заниженным значениям дипольного момента, но интегральная величина ЭП в «пустотах» кристалла мала.

Основные положения кристаллохимического анализа В рамках применения поверхностей Хиршфельда приведены в работах [3,90]. Атомы или молекулы считаются взаимодействующими в рамках этого метода, если они имеют общую атомную или молекулярную поверхность, соответственно. Это позволяет установить координационное число атома металла или молекулярное координационное число. Для атомного и молекулярного домена могут быть определены объем и площадь поверхности, в том числе парциальный вклад различных типов межмолекулярных взаимодействий в формирование этой поверхности (табл. 1). Большое распространение получила визуализация особенностей межмолекулярных взаимодействий с помощью дополнительных дескрипторов поверхности – d<sub>e</sub>, d<sub>i</sub>, кривизна и индекс формы. Параметры de, di показывают, соответственно, область

поверхности, к которой ближе всего расположены внешние или внутренние атомы, что позволяет визуализировать кратчайшие межмолекулярные расстояния. Кривизна поверхности показывает степень ее сферичности в разных точках; для визуализации всего диапазона кривизны от плоской до сферичной ее значения изменяются от –4 до +0.4. Индекс формы – безразмерная величина, изменяющаяся от –1 до +1, показывает, является поверхность выпуклой или вогнутой. В качестве примера на рис. 3 приведена поверхность Хиршфельда для молекулы урацила [3] с нанесенными на нее различными дескрипторами.



Кривизна

de

индекс формы

**Рисунок 3.** Значения d<sub>e</sub> в диапазоне от 0.55 (красный) до 2.40 Å (синий), кривизны в диапазоне от -4.0 (плоский, красный) до +0.4 (сферический, синий) и индекса формы от -1.0 (вогнутый, красный) до +1.0 (выпуклый, синий) для молекулы урацила по данным [3].

Наибольшее количество работ с применением поверхностей Хиршфельда посвящено поиску и анализу межмолекулярных взаимодействий В кристаллах молекулярных органических И элементорганических соединений, хотя их общее количество среди структурно-охарактеризованных соединений невелико. Принципиальных ограничений на использование поверхностей Хиршфельда для анализа межмолекулярных взаимодействий в других соединениях не существует. Так, недавно они были использованы для изучения комплиментарности формы межмолекулярных И типов взаимодействий в ряде комплексов активных фармацевтических субстанций с белками [5,91]. Возможность охарактеризовать данным методом относительно

большие ряды данных позволяет использовать дескрипторы поверхности Хиршфельда для поиска взаимосвязей между особенностями упаковки и свойствами соединений. Например, квантовый выход фосфоресценции в ряду комплексов бромида свинца с гомологами фенилен-1,4-дикарбоновой кислоты коррелирует со степенью участия ароматических колец в стекингвзимодействиях [92]. Поверхности Хиршфельда удобны для оценки эффекта, который оказывает на кристаллические структуры, в том числе пористые, изменение внешних условий: давления или температуры [93] – или замена молекул «гостя» в системах «гость-хозяин» [94].

Помимо наиболее частого анализа, заключающегося в перечислении типов обнаруженных взаимодействий и их парциального вклада в площадь молекулярной поверхности, возможен дополнительный статистический анализ, который показывает, насколько отклоняется экспериментально наблюдаемый вклад  $(C_{XY})$ определенного типа межмолекулярных взаимодействий в величину площади молекулярной поверхности для некоторой пары взаимодействующих атомов от случайного значения (R<sub>XY</sub>) для некоторой молекулы идентичного химического состава. Если значение обогащающего коэффициента  $E_{XY} = C_{XY}/R_{XY}$  существенно выше единицы, то такие контакты можно считать структурообразующими [95]. В исходной работе на примере ряда соединений было показано, что для водородных связей E<sub>XY</sub> >> 1, для взаимодействий Н...Н Е<sub>XY</sub> ≤ 1, а стекинг взаимодействия проявляют себя как E<sub>XY</sub> > 1. В рамках такого подхода на примере серии галогенированных органических молекул было установлено, что слабые водородные связи С-Н...Наl более выгодны, чем галогенные связи Hal...Hal, Hal...О или Hal...N, для которых E<sub>XY</sub> близко к единице [96], а для серии кислород-содержащих органических соединений была подтверждена структурообразующая роль сильных и слабых водородных связей [97]. Коул и Тейлор (J. C. Cole & R. Taylor) проанализировали частоту встречаемости и энергию взаимодействий различного типа в кристаллах органических соединений, содержащих атомы фтора, и обнаружили, что большинство

взаимодействий F...F – вынужденные, а связывающие контакты F...F характерны для молекул, содержащих трифторметильную группу [98].

Тот факт, что поверхности Хиршфельда построены с использованием функции распределения электронного плотности атома, а не иона, приводит к заметным отличиям между атомными доменами и атомными поверхностями Хиршфельда, построенными для ионов [89,99]. Тем не менее, в работе [100] было предложено использовать атомные поверхности Хиршфельда для изучения особенностей химических связей в структуре интерметаллидов. Прежде всего, если предположить, что объем атома или иона в некотором кристаллическом поле должен быть константой, объем атомного домена можно использовать для проверки точности определения кристаллической структуры, содержащей атомы с близким значением Z. Кроме того, было предложено считать области с малой кривизной поверхности (плоские участки между двумя атомами) критерием образования связи металл – металл, в более более которых плоская поверхность отвечает прочному взаимодействию. Данная концепция успешно применялась для анализа взаимодействий металл – металл в других интерметаллидах [101–103], для взаимодействий атома-комплексообразователя анализа co слабокоординирующими ионами и многоцентровых взаимодействий [104-106]. Также оказалось, что атомные поверхности Хиршфельда чувствительны к степени ионности связей, если рассматривать ряды однотипных соединений [107,108]. Значение электронной плотности в прокристалле в  $\rho_{\text{pro}} = 0.0003$  a.e. позволяет выделить в кристалле пустоты и каналы проводимости [109], а значение в 0.002 а.е. может быть использовано для оценки объема пустот и их площади поверхности [110]. Если удалить из кристаллической структуры некоторый атом и оценить таким же методом наличие пустот, можно оценить, будет ли соединение ионным проводником, и выявить направление с минимальным значением  $\rho_{\text{pro}}$ , которое является наиболее вероятным каналом проводимости. Этот подход использовался для поиска каналов проводимости в литий- [7], натрий- и калий-ионных [111,112]. Близкий подход к

предсказанию каналов проводимости в электридах ранее был предложен Дай и др. (Dye et al. [113]).

В кристаллах молекулярных и металлорганических соединений, пористых белков и органических каркасов, «пустоты», выявленные с помощью поверхностей Хиршфельда, отвечают порам, которые могут быть заполнены газами, растворителями и интеркалированными молекулами и ионами. В ряде случаев объем пор, оцененный этим методом, хорошо согласуется с экспериментальными значениями, например, для мезопористой органической клетки [114], пористого каркаса, образованного за счет водородных связей [115]. В ряде случаев теоретическое значение свободного объема может значительно превышать экспериментальные данные, например, по причине нестабильности соединения при высушивании [116] или при рыхлой упаковке [117]. При этом независимо от того, изменился ли объем пор, поверхности Хиршфельда дают возможность оценить, какие функциональные группы образуют поверхность пор и, значит, каким функциональных группам они могут быть комплиментарны, выявить, насколько гидрофобными или гидрофильными они являются. Так, в работе [118] было показано, что увеличение объема ячейки некоторого соединения не обязательно сопровождается увеличением объема пор, а также удалось объяснить особенности спин-кроссовера для серии изоморфных комплексов железа(II) изменением объема вклада различных пор И типов межатомных взаимодействий с участием атомов фтора.

Группа Спакмана (Spackman), проф. создавшая программу CrystalExplorer для кристаллохимического анализа соединений с помощью поверхностей Хиршфельда, дополнила ее возможности оценкой энергии парных взаимодействий, и их графической визуализацией в виде векторных диаграмм по аналогии с ранее предложенными проф. Шишкиным и др. [119]. С помощью CE-B3LYP расчетов можно определить общую энергию парного взаимодействия двух молекул, имеющих общую молекулярную поверхность электростатической, Хиршфельда, молекулярной И вклад нее В

поляризационной энергий, энергии отталкивания и дисперсионной поправкой Гримме [120,121]. В ряде случаев полученная энергия парного взаимодействия менее чем на 1 кДж/моль отличается от рассчитанной методом B3LYP/6-31G(d,p)/D2, что позволяет, по мнению авторов, использовать данный метод для анализа прочности межмолекулярных взаимодействий. Дополнительные поправки на поляризуемость позволили расширить ряд анализируемых объектов до органических солей, координационных соединений и свободных радикалов с ошибкой не более 2.4 кДж/моль [122]. Несмотря на то, что ошибка мала, следует принимать ее во внимание при анализе сравнительной устойчивости полиморфных соединений, поскольку разница в их энергиях решеток может быть сравнима с этой величиной. В частности, получаемые таким способом «энергетические решетки» визуализируют наиболее прочно связанные молекулы и позволяют разделить молекулярные кристаллы на цепочечные, слоистые и решеточные, что необходимо для поиска корреляций структура-свойства в соединениях с анизотропными свойствами. Это особенно важно в тех случаях, когда множество слабых взаимодействий в сумме дают более прочное взаимодействие пары молекул, чем одна сильная, слабыми например, водородная связь, не поддержанная более взаимодействиями. Так, в работах [123–125] удалось связать механические свойства кристаллов особенностями ряда молекулярных с парных взаимодействий в их структуре. Анализ парных взаимодействий в двух полиморфах транс-4,4'-азопиридина позволил выявить причины разного поведения их монокристаллов при облучении ультрафиолетом: изгиб или твист, где в основе механического движения находится изомеризация облучением [126]. Сравнение особенностей молекулы под парных взаимодействий в изоструктурных кристаллах состава [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe]·C<sub>2</sub>I<sub>2</sub> и [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe]Br<sub>3</sub> показало, что за счет наиболее прочных взаимодействий первый из кристаллов образует цепи, а второй – слои, что может свидетельствовать о том, что основой изоструктурности могут быть другие факторы помимо тождественных межмолекулярных взаимодействий [127].
Вместе с тем, сравнение тиофенола и селенофенола, изоструктурных и обладающих близкими энергиями парных взаимодействий, показало возможность образования в этом случае твердых растворов [128]. Чопра и др. (D. Chopra et al. [129]) сделали предположение о том, что именно за счет наиболее прочных парных взаимодействий в растворе или расплаве образуются ассоциаты, служащие зародышами кристаллов, вокруг которых происходит дальнейший рост конденсированной фазы. Другим вариантом применения анализа парных взаимодействий может быть оценка возможности образования сокристаллов за счет внедрения коформера по более слабо связанным парам при сохранении наиболее прочно связанных синтонов и тектонов исходной структуры [130].

Особо отметим случаи, когда, согласно результатам расчетов парных взаимодействий, структурообразующими тектонами или наиболее прочно связанными парами молекул являются пары, образованные большим числом слабых взаимодействий, а не наиболее прочными контактами. Так, было установлено, что строение сокристаллов состава  $[(Me_5C_5)_2Fe^+]I_3^-/(4-XC_6H_4OH)]$ (X = Cl, I) определяется направленными галогенными взаимодействиями 10 ккал/моль), (энергия связей порядка a не катион-анионными взаимодействиями (энергия связей около 50 ккал/моль) [131]. Строение сольватов спиронолактона определяется слабыми гидрофобными и ван-дерваальсовыми взаимодействиями с участием стероидных фрагментов спиронолактона, тогда как сольватные молекулы занимают пустоты структуры, в том числе, образуя прочные водородные связи с основной молекулой [132]. Общепринятое выделение структурообразующих ассоциатов на основе самых прочных межмолекулярных взаимодействий в таких случаях может быть ошибочным.

Таким образом, широкое применение точных и приближенных методов описания функции распределения электронной плотности в кристалле и ее производных нашло широкое применение в кристаллохимии, однако дальнейшее развитие этих методов и поиск новых возможностей их

применения требует понимания ограничений этих методов и оценки точности, с которой получаются количественные данные в рамках этих подходов. Из уже известных ограничения методов отметим следующие: информация о распределении  $\rho(\mathbf{r})$  может быть получена или рассчитана для сравнительно небольших рядов данных, тогда как стереоатомная модель строения вещества позволяет проводить быстрые расчеты для больших (десятки и сотни тысяч) массивов структурных данных. Применение поверхностей Хиршфельда в настоящее неорганическими органическими время ограничено И соединениями; основным объектом исследования являются молекулярные соединения неполимерного строения, тогда как круг объектов для теории АМ и стереоатомной модели включает в себя любые кристаллические соединения от простых веществ и интерметаллидов до макромолекул. При этом теория АМ и анализ электронной плотности в промолекулах Хиршфельда (ЭП которой является суперпозицией невзаимодействующих атомов) позволяет анализировать химическую связь в изолированных молекулах (в газовой фазе) изменения при переходе от изолированной молекулы в оценить И конденсированное состояние, а для стереоатомной модели такой анализ пока не доступен. Все три метода включают в себя такое требование к объектам исследования как отсутствие разупорядоченных фрагментов и чувствительны К наличию в структуре пустот, например, таких, которые отвечают высокоразупорядоченным молекулам растворителя, координаты которых не были определены. При этом, если для поверхностей Хиршфельда и стереоатомной модели такие пустоты могут быть одним из объектов исследования, в случае теории АМ основным объектом исследования остаются химические связи различной природы.

# **1.4.** Теоретические и экспериментальные подходы для получения электронной плотности в кристалле

#### 1.4.1. Квантово-химические расчеты

Теория функционала плотности (ТФП) – самый распространенный метод теоретической химии, который применяют при изучении молекул, их ассоциатов, веществ и материалов. В рамках данной теории считается, что свойства системы из многих взаимодействующих частиц определяются распределением ЭП, где значение ЭП равно таковому для некоторой системы невзаимодействующих частиц, а энергия системы, записанная как функционал этой плотности, является минимальной в основном состоянии. Полная энергия системы может быть записана через систему уравнений Кона Шэма:

$$E_{\text{KS}}[\rho] = T[\rho] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_{\text{H}}[\rho] + E_{\text{nn}} + E_{\text{xc}}[\rho], (4)$$

где Т – кинетическая энергия системы невзаимодействующих ядер и электронов; V<sub>ext</sub> – внешний потенциал, не зависящий от спина электронов; E<sub>H</sub> – кулоновская энергия; E<sub>nn</sub> – энергия взаимодействия между ядрами; E<sub>XC</sub> – обменно-корреляционная энергия.

Для N-электронной системы с числом орбиталей  $\psi_i^{\sigma}$ , равным N°, значение T вычисляется как:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} |\psi_i^{\sigma}|^2,$$
 (5)

где  $\psi_i^{\sigma}$  – собственная (одноэлектронная) волновая функция, зависящая от спина электрона. При этом электронная плотность системы равна:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \rho(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} |\psi_i^{\sigma}|^2, \qquad (6)$$

кулоновская энергия:

$$E_{\rm H}[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|},\tag{7}$$

а обменно-корреляционная энергия:

$$E_{\rm xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\rm XC}([\rho], \mathbf{r}), \qquad (8)$$

где  $\mathcal{E}_{XC}$  – одноэлектронная обменно-корреляционная энергия (энергия, приходящаяся на электрон в точке **r**)

Точный аналитический вид выражения для обменно-корреляционной энергии неизвестен, И В различных приближениях ee вычисляют одноэлектронную обменную и одноэлектронную корреляционную энергии гомогенного электронного газа, которые можно записать в аналитическом виде. В обобщенном градиентном приближении, которое лучше описывает системы с сильно связанными электронами, используются функционалы, в которых E<sub>XC</sub> является функцией не только электронной плотности, но и ее градиента, например, BLYP, PW91 [133], PBE [134]. Гибридные функционалы, например, РВЕ0 [134], использующий Хартри-Фоковскую обменную энергию для расчета обменно-корреляционной энергии, и B3LYP [135] с тремя подобранными эмпирически параметрами, лучше согласуются С экспериментом, но более времязатратны.

Базисный набор для описания волновой функции изолированной содержит гауссовы слейтеровские молекулы часто или функции, локализованные на атомах. Помимо базисных функций для построения атомных орбиталей в базисный набор для изучения кристаллов могут быть добавлены диффузные функции, описывающие области, далекие от атомного функции, учитывающие перераспределение ядра, и поляризационные электронной плотности в результате образования кристалла. Другим типом функций, использование которых возможно только В системах с периодическими граничными условиями, являются плоские волны, впервые предложенные Слейтером [136]. В этом случае одноэлектронная волновая функция представляется суммой плоских волн:

$$\psi_{i}(\mathbf{r}) = \sum c_{i,G} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{iG\mathbf{r}}, \qquad (9)$$

где с<sub>i,G</sub> – коэффициенты разложения; V – объем элементарной ячейки; G – вектор обратной решетки. Поскольку для описания остовных электронов необходимо очень большое число псевдопотенциалов, для их описания, как правило, используют псевдопотенциалы. Преимуществом использования плоских волн является одинаковая точность описания системы в любой ее точке, отсутствие суперпозиционной ошибки и возможность использования

псевдопотенциалов, которые дают возможно проведения быстрых расчетов элементорганических, металлорганических и координационных соединений, содержащих тяжелые элементы.

В соответствии с критериями, изложенными в работе [137], для  $\rho(\mathbf{r})$ получения теоретической функции В координационных И элементорганических соединениях в данной диссертации были использованы функционалы B3LYP, PBE или PBE0 и базисные наборы Поппла для изолированных молекул и плоских волн (PW) или проектированных плоских волн (PAW) для кристаллов. Результатом квантово-химических расчетов данными методами является теоретическая функция  $\rho(\mathbf{r})$ , представленная в аналитическом виде для изолированных молекул и в численном виде как массив данных об электронной плотности, привязанный к координатам элементарной ячейки.

#### 1.4.2. Уточнение рентгенодифракционных данных

Получение экспериментальной функции  $\rho(\mathbf{r})$  возможно благодаря методу рентгеноструктурного анализа (PCA), использующего кинематическую теорию дифракции, основанную на упругом когерентном рассеянии рентгеновских лучей электронами кристаллической решетки. В рамках данной теории интенсивность рассеяния рентгеновского излучения атомами элементарной ячейки пропорциональна интенсивности падающей плоской волны I<sub>0</sub> и квадрату амплитуды структурных факторов F<sub>hkl</sub>:

$$I_{cell} = [I_0(\frac{r_e^2}{r^2})] \frac{1 - \cos^2 2\theta}{2} |F_{hkl}|^2,$$
(10)

где **r**<sub>e</sub> и **r** – векторы, описывающие положение первичной и вторичной волн.

Структурный фактор для определенной кристаллографической плоскости с индексами Миллера h, k и l задают через координаты атомов и их табличные атомные факторы рассеяния f<sub>i</sub> как:

 $F_{hkl} = \sum_{i} f_{i} \{ \cos[2\pi(hx_{i} + ky_{i} + lz_{i})] + i \sin[2\pi(hx_{i} + ky_{i} + lz_{i})] \}.$ (11)

При этом структурный фактор представляет собой Фурье-образ распределения ЭП в элементарной ячейке кристалла объемом V<sub>cell</sub>:

$$F_{hkl} = \int_{V_{cell}} \{\rho_{x,y,z} exp[i2\pi(hk + ky + lz)]\} dV. \quad \textbf{(12)}$$

С помощью преобразования Фурье из структурных факторов можно получить функцию распределения ЭП в элементарной ячейке кристалла:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{v} \sum_{hkl} F_{hkl} \exp[-i2\pi(hx + ky + lz)].$$
(13)

В реальном эксперименте может быть получено ограниченное число структурных факторов, что приводит к различиям между рассчитанной и теоретической ЭП, рассчитанной бесконечного для числа кристаллографических плоскостей с индексами (h k l). Ошибку в определении ЭП вносят также пренебрежение тепловым движением, поглощением, асферичностью атома и другими факторами. Действительно, большая часть электронов атома начиная с атомов 3-его периода локализована на внутренних оболочках с центром в районе ядра, а электроны валентной оболочки могут быть вовлечены в образование химических взаимодействий или формируют неподеленные электронные пары, тем самым формируя асферичную форму атома. Однако расчеты в приближении сферического атома выполняются гораздо быстрее, что и привело к их широкому использованию в стандартном эксперименте. Следовательно, рентгеностурктурном при получении экспериментальной функции ЭП обязательно внесение ряда поправок, снижающих расхождение рассчитанной И наблюдаемой между дифракционной картиной более И как можно точное измерение интенсивностей максимально возможного числа отражений.

#### 1.4.2.1. Мультипольное уточнение прецизионных данных

В прецизионном эксперименте собирают массив данных с большим угловым разрешением, поскольку высокоугловое уточнение ( $2\theta > 60^{\circ}$  для МоК<sub>а</sub>-излучения) дает наиболее точные координаты атомов, т.к. на этих углах основной вклад в атомные факторы рассеяния вносят остовные электроны. Низкотемпературный эксперимент позволяет снизить как тепловое движение атомов, так и связанные с ним эффекты ангармонизма и диффузного рассеяния, а также увеличивает соотношение сигнал-шум. Каждое из

отражений измеряется несколько раз и усредняется после устранения выбросов для получения более точной интенсивности отражений. Это особенно важно для отражений, наблюдаемых при малых углах 20, в интенсивность которых вносят существенный вклад электроны валентной оболочки атома, образующие валентные связи.

В качестве теоретической модели, позволяющей внести поправку на асферичность атома с 60-х гг XX века широкое распространение получила мультипольная модель Хансена и Коппенса (Hansen & Coppens) [23]. В рамках данной модели функцию распределения ЭП представляют как сумму распределения ЭП от независимых атомов (псевдоатомов):

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i} \rho_{i}(\mathbf{r}). \tag{14}$$

Функция  $\rho_i(\mathbf{r})$  для каждого псевдоатома в свою очередь складывается из сферически-симметричных компонент  $\rho_{core}(\mathbf{r})$  и  $\rho_{val}(\kappa \mathbf{r})$ , отвечающих остовным и валентным электронам, а также асферического вклада  $\rho_{def}(\kappa' \mathbf{r})$ , описывающего деформацию валентных оболочек:

$$\rho_i(\mathbf{r}) = P_{core}\rho_{core}(\mathbf{r}) + P_{val}\kappa^3\rho_{val}(\kappa\mathbf{r}) + \rho_{def}(\kappa'\mathbf{r}).$$
(15)

Сферически-симметричные функции  $\rho_{core}(\mathbf{r})$  и  $\rho_{val}(\kappa \mathbf{r})$  рассчитываются для изолированных атомов [138,139], а асферическая составляющая задается при помощи радиальных функций  $R_1$  и сферических гармоник  $y_{lm}$  как:

 $\rho_{def}(\kappa'\mathbf{r}) = \sum_{l} {\kappa'}^{3} R_{l}(\kappa'\mathbf{r}) \sum_{m=-l}^{l} P_{lm} y_{lm}(\mathbf{r}/r), \quad (\mathbf{16})$ 

где 1 – аналог орбитального квантового числа, а P<sub>lm</sub> – заселенности мультиполей, описывающих деформацию электронной оболочки.

Таким образом, с помощью мультипольного уточнения можно получить распределение ЭП в кристалле в аналитическом виде на основании экспериментально полученных структурных факторов. Уточняемые параметры, помимо координат атомов и амплитуд колебаний атомов из-за теплового движения, которые можно получить и в модели сферического атома, включают в себя параметры ангармонических колебаний, заселенность валентной оболочки P<sub>val</sub> и описывающих ее деформацию мультипольных параметров P<sub>lm</sub>, а также их коэффициенты расширения – сжатия к и к'.

Поскольку атомов водорода обладают низкой рассеивающей ядра способностью по отношению к рентгеновскому излучению, положения атомов водорода в ходе уточнения фиксируют на нейтронографических расстояниях, а анизотропные тепловые параметры оценивают при помощи метода SHADE (Simple Hydrogen Atom Displacement Estimator, [140]), основанного на анализе тепловых колебаний большого числа нейтронографических структурных данных. Полученное статическое распределение ЭП можно напрямую сравнивать с теоретическим распределением ЭП, рассчитанным квантовохимическими методами. Кроме того, оно может быть использовано для получения других функций, производных от ЭП, а ее топологические особенности могут быть проанализированы в рамках теории АМ.

Поскольку одна из центральных концепций в химии – переносимость свойств функциональной группы вне зависимости от ее окружения, однажды полученные мультипольные параметры некоторой группы атомов могут быть использованы для получения ЭП в других соединениях, также содержащей эту группу. Такой способ получения ЭП получил название модели переносимого асферического атома [141] и применяется для получения ЭП таких соединений, для которых принципиально невозможно получение прецизионных рентгеноструктурных данных. В частности, информация о мультипольных параметрах природных аминокислот применяется для получения ЭП в кристаллах олигопептидов и белков [142,143]. Использование (инвариомов), квантовомультипольных параметров полученных ИЗ химических расчетов изолированных молекул или при уточнении по теоретически рассчитанным структурным факторам позволяет получить ЭП для органических соединений [144], реже – координационных [145,146].

Характерной особенностью получения экспериментальной ЭП на основании мультипольной модели можно считать проблемы с получением информации о положении и анизотропном тепловом движении в кристалле атомов водорода. Как было указано выше, их положения задают геометрически, исходя из средних значений длин связей, полученных в

нейтронографических экспериментах, а тепловое движение рассчитывают на основании теплового движения остальных атомов в структуре. Для решения этой проблемы Джаятилака (Jayatilaka) и др. предложили метод HAR (Hirshfeld Atom Refinement) [147], позволяющий установить эти величины даже из стандартного рентгеноструктурного эксперимента.

## 1.4.2.2. Уточнение структуры на основе модели несферических атомов Хиршфельда (HAR)

Переход от сферических атомов к несферическим атомам Хиршфельда позволяет помимо координат неводородных атомов уточнять положения ядер атомов водорода, и результат уточнения приводит к связям Х–Н, для которых длина и погрешность ее определения сравнимы с таковыми, полученным из данных нейтронографии. Для этого на каждом шаге уточнения на основании информации о координатах атомов с помощью квантово-химических расчетов рассчитывается молекулярная волновая функция, которая затем разбивается на атомные вклады в соответствии с принципами разбиения Хиршфельда, изложенными в разделе 1.3. Обратное преобразование Фурье позволяет вычислить индивидуальные атомные факторы рассеяния f<sub>i</sub> из ЭП атомов, а минимизация расходимости между экспериментальными и рассчитанными в рамках модели несферических атомов Хиршфельда структурными факторами приводит к итерационному уточнению координат атомов и параметров их анизотропного теплового движения. С помощью программы TONTO, интегрированной в программу Olex2, возможно уточнение кристаллических структур методом NoSpherA2 в рамках модели HAR несколькими функционалами теории функционала плотности, который позволяет уточнить в том числе разупорядоченные и высокосимметричные структуры и структуры, содержащие атомы тяжелых элементов [148].

В ходе уточнения также получают информацию о параметрах теплового движения всех атомов и распределение ЭП, которое далее может быть проанализировано в рамках теории AM или использовано для получения

других функций, производных от  $\rho(\mathbf{r})$ , например, карт динамической деформационной плотности, молекулярного электростатического потенциала, изоповерхностей ELI-D и других. Несмотря на высокую затратность вычислительных ресурсов, уточнение методом NoSpherA2, скорее всего, получит широкое распространение и дальнейшее развитие, благодаря возможностям анализа ЭП из данных обычного рентгеноструктурного эксперимента.

В заключение стоит отметить, выполнении что при данного исследования в зависимости от объекта или серии объектов исследования был использован один из рассмотренных в данном разделе способов получения ЭП или их комбинация, а именно: квантово-химические расчеты изолированной периодические квантово-химические расчеты молекулы, В теории функционала плотности или мультипольное уточнение теоретических структурных факторов для получения теоретической ЭП, мультипольное уточнение рентгеноструктурных данных прецизионного эксперимента или основе стандартного уточнение структуры на рентгеноструктурного эксперимента в приближении несферических атомов Хиршфельда для получения экспериментальной ЭП.

## Глава 2. КАЧЕСТВЕННЫЕ ДАННЫЕ, ПОЛУЧАЕМЫЕ В РАМКАХ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ

В рамках качественного кристаллохимического анализа различные методы предлагают свои подходы к ответу на вопрос об образовании или отсутствии химической связи, а при ее наличии – к классификации (ковалентная, координационная, водородная, галогенная и др.). Классический кристаллохимический анализ предполагает достаточным анализ межатомных расстояний, который может быть проведен на основании данных о пространственной группе симметрии, параметрах ячейки и координатах всех атомов, образующих некоторую структуру. В отличие от ковалентных связей, которых распределение межатомных расстояний будет для резко асимметричным, позволяя выделить кластер валентных связей, которым кратчайшие отвечают расстояния, уже В случае металлических, координационных и, тем более, невалентных взаимодействий анализ расстояний будет менее надежным способом разделить их на связывающие и несвязывающие (вынужденные). Рассмотрим в качестве примера поиск координационных связей для иона цезия и двух катионов урана(VI) в биметаллической  $\{Cs[(UO_2)_2(n$ структуре состава соли  $C_{3}H_{7}COO_{4}(OH)(H_{2}O)]_{n}$  [149]. Для двух катионов урана(VI) расстояния U–O образуют кластеры 1.815 – 1.823, 2.317 – 2.537 и свыше 3.465 Å (данные для теоретической модели, полученные с помощью периодических расчетов, табл. 2), что позволяет разбить их на группы двойных U=O и одинарных U–O связей и несвязывающих контактов U...O. Уже контакты U...H и U...C, которым отвечают расстояния от 2.811 и от 2.672 Å, считать несвязывающими только на основании межатомных расстояний нельзя; заключение об отсутствии координационных связей принимается из соображений максимальной валентности атомов водорода, принадлежащих гидроксогруппам, молекулам воды и анионам или атомов углерода бутират-анионов. В случае иона цезия, ближайшее окружение которого составляют 11 атомов кислорода, 9 атомов водорода и углерод с межатомными расстояниями 2.998 – 4.760, 3.228 – 4.007

и 3.888 Å определение его координационного числа становится еще более неочевидной задачей. С точки зрения теории АМ координационные числа атомов U(1), U(2) и Cs(1) равны 8, 7 и 9, при этом для катиона цезия, помимо девяти связей Cs–O, были обнаружены две критические точки, отвечающие агостическим взаимодействиям Cs…H.



**Рисунок 4.** Ближайшее окружение и атомный домен Cs(1) в структуре  $\{Cs[(UO_2)_2(n-C_3H_7COO)_4(OH)(H_2O)]\}_n$  [149], ограниченный (**a**) атомной поверхностью Хиршфельда (**b**) атомным полиэдром Вороного-Дирихле. На поверхность Хиршфельда нанесена ее кривизна в диапазоне от -1.4 (плоская; красная) до -0.3 (сферическая; синяя).

Как показано на рис. 4 а, общая атомная поверхность Хиршфельда образуется с восемью атомами кислорода, рядом атомов водорода и углерода, что не согласуется с результатами расчетов в рамках теории AM. Ни один из атомов, расположенных над областями поверхности Хиршфельда с высокой кривизной (зеленые и синие участки на рис. 4, а), не образует связывающие в рамках теории AM взаимодействия. Однако среди групп атомов, которым отвечают плоские участки атомной поверхности Хиршфельда, разделить связывающие и несвязывающие контакты также не представляется возможным. Так, «красному» участку поверхности на рис. 4, а, образованному межатомной поверхностью с группой CH<sub>2</sub>, отвечает в рамках теории AM лишь один агостический контакт. Отметим также, что форма атомных поверхностей Хиршфельда для обоих катионов урана не отвечает выпуклому полиэдру, что

может быть следствием неудовлетворительного представления электронной плотности тяжелых атомов в рамках данного приближения. Таким образом, координационное числа атома-комплексообразователя в случае тяжелых элементов не может быть установлено с помощью атомных поверхностей Хиршфельда, что является достаточно ожидаемым результатом, поскольку основным объектом исследования в рамках данного приближения являются молекулярные соединения, а не ионы.

Общее число граней атомного полиэдра ВД катиона цезия в данной структуре равно 21 (рис. 4, b), пять из которых отвечают непрямым взаимодействиям. Вопрос о том, какие из прямых взаимодействий можно отнести к связывающим взаимодействиям, решается в зависимости от выбранного алгоритма расчета координационного числа. Примеры расчетов атомов-комплексообразователей координационного числа В рамках стереоатомной модели приведены в табл. 2 и 3. Они отвечают двум различным алгоритмам, «пересекающихся сфер» [150] и «секторов» [47,151]. В первом из методов, предложенном для атомов в преимущественно сферическом окружении, для пары атомов А и В рассчитываются значения радиуса сферического домена (R<sub>SD</sub>) с объемом, равным объему полиэдра ВД данного атома, и оценивается объем пересечения двух сфер с радиусами R<sub>SD</sub> и r<sub>S</sub> (Слейтеровский радиус), расположенными на межатомном расстоянии А – В. Непрямые взаимодействия считаются несвязывающими в любом случае, а прямые – в том случае, если из четырех возможных сочетаний радиусов ( $r_{\rm S} \cdot r_{\rm S}$ ,  $r_{s} \cdot R_{sD}$ ,  $R_{sD} \cdot r_{s}$  и  $R_{sD} \cdot R_{sD}$ ) ненулевым является не более одного. Во втором методе, предполагающем выраженную анизотропность окружения, несвязывающими взаимодействиями считаются те, которым отвечают непрямые взаимодействия и прямые взаимодействия с величиной грани полиэдра ВД  $\Omega \le 1.5\%$ , а для всех остальных граней полиэдра ВД величина R<sub>SD</sub> рассчитывается из уравнения:

$$V_{\rm p} = \frac{1}{3} \Omega R_{\rm SD}^3, \tag{17}$$

где  $V_p$  – объем пирамиды с вершиной, заданной центральным атомом и опирающейся на эту грань полиэдра ВД, а  $\Omega$  – ее телесный угол.

Как видно из результатов расчетов, представленных в табл. 2 и 3, результат определения КЧ атомов-комплексообразователей по методу «секторов» за исключением одного «лишнего» агостического контакта Cs...H электронной совпадает с данными анализа плотности. Для всех координационных соединений, описанных далее в данной главе, также проводилось аналогичное сравнение. Было установлено, что расчет КЧ атомов-комплексообразователей в рамках стереоатомной модели по алгоритму «секторов» во всех случаях, за исключением многоцентровых взаимодействий, лучше согласуется с результатами определения КЧ в рамках теории АМ. Поэтому далее результаты расчетов в рамках стереоатомной модели по умолчанию, если не сказано иного, приведены для алгоритма «секторов». Для того чтобы установить дополнительные возможности или ограничения данного алгоритма, с помощью прецизионных рентгенодифракционных экспериментов и периодических расчетов в теории функционала плотности для ряда комплексов, содержащих s-, p-, d- и fметаллы в различном окружении была изучена природа их химических связей, сравнивались a результаты анализа окружения для двух методов, Особое стереоатомной модели И теории AM. внимание уделялось возможностям применения разбиения ВД для анализа соединений щелочных металлов, в которых возможны проблемы с определением координационных чисел на основании межатомных расстояний, соединений, содержащих катионы с неподеленной электронной парой, возможным образованием агостических взаимодействий, а также комплексов металлов с лигандами, характеризующихся невысоким градиентом электронной плотности (ллигандами и полиэдрическими соединениями бора).

**Таблица 2.** Определение координационного числа катионов Cs1, U1 и U2 в структуре Cs[(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COO)<sub>4</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)] с помощью алгоритма "пересекающихся сфер" [150].<sup>а</sup>

ПВД ион	на металла	a		Объем і	Объем пересечения (Å <sup>3</sup> ) двух сфер с				
				радиуса	МИ			пересечения	
Атом	Атом В	d(A-B),	Ω(A-	rs·rs	$r_S \cdot R_{SD}$	$R_{SD} \cdot r_S$	$R_{SD} \cdot R_{SD}$		
А		Å	B), %						
Cs1	03	2.998	11.03	0.06	3.04	0	0.25	I <sub>3</sub>	
CN = 5	08	3.027	10.62	0.04	3.76	0	0.38	I <sub>3</sub>	
	09	3.039	12.19	0.04	3.80	0	0.38	I <sub>3</sub>	
	02	3.207	9.79	0	3.06	0	0.16	$I_2$	
	H11C	3.228	6.44	0	1.71	0	0.01	$I_2^{agostic}$	
	011	3.229	6.27	0	1.00	0	0	$I_1$	
	H6B	2.323	4.92	0	1.32	0	0	$I_1^{agostic}$	
	H11A	3.345	3.29	0	0.89	0	0	$I_1$	
	<b>O10</b>	3.343	7.77	0	2.10	0	0.01	$I_2$	
	H6A	3.365	4.07	0	1.20	0	0	I <sub>1</sub>	
	01	3.445	5.18	0	1.55	0	0	$I_1$	
	O7	3.465	6.45	0	0.81	0	0	$I_1$	
	H11B	3.669	3.91	0	0.28	0	0	$I_1$	
	O12	3.667	2.63	0	0.26	0	0	$I_1$	
	#H11B	3.669	0.27	0	0.21	0	0	$I_0$	
	H10B	3.819	2.04	0	0.16	0	0	$I_1$	
	#C9	3.888	0.77	0	0	0	0	$I_0$	
	#O11	3.905	0.25	0	0	0	0	$I_0$	
	#H2A	3.937	0.36	0	0.04	0	0	$I_0$	
	H11D'	4.007	1.77	0	0.01	0	0	$I_1$	
	#O8	4.760	0.00	0	0	0	0	Io	
U1	01	1.815	21.41	0.32	5.07	0.02	2.35	<b>I</b> 4	
CN = 8	02	1.819	21.39	0.32	5.59	0.01	2.64	I4	
	03	2.420	10.16	0	1.48	0	0.30	$I_2$	
	04	2.451	10.13	0	1.35	0	0.24	$I_2$	
	05	2.500	9.65	0	1.32	0	0.23	$I_2$	
	<b>O6</b>	2.537	8.80	0	0.52	0	0.01	$I_2$	
	07	2.491	9.33	0	1.03	0	0.13	$I_2$	
	08	2.494	9.14	0	1.76	0	0.40	$I_2$	
U2	09	1.823	21.12	0.32	5.30	0.01	2.39	I4	
CN = 6	<b>O10</b>	1.819	20.92	0.32	5.22	0.01	2.43	I4	
	011	2.596	8.70	0	0.39	0	0	$I_1$	
	012	2.364	11.87	0	1.28	0	0.22	<b>I</b> 2	
	<b>O12'</b>	2.302	12.83	0.01	1.49	0	0.31	I <sub>3</sub>	
	013	2.459	11.13	0	1.22	0	0.19	$I_2$	
	014	2.317	12.90	0.01	1.97	0	0.51	I <sub>3</sub>	
	#H12A	2.811	0.15	0	0	0	0	Io	
	#H12A'	2.853	0.32	0	0	0	0	Io	
	#O14	3.465	0.06	0	0	0	0	Io	

<sup>а</sup>  $r_{\rm s}$  – Слейтеровский радиус,  $R_{\rm SD}$  – радиус сферы с объемом, равным объему ПВД атома A или В; первым идет значение для атома A, вторым – для атома В. Знаком # отмечены непрямые взаимодействия. Тип пересечений ( $I_0 - I_4$ ) зависит от количества ненулевых пересечений в предыдущих четырех столбцах.

ПВД иог	на металла	a		Объем	Объем пересечения (Å <sup>3</sup> ) двух сфер с				
				радиуса	ІМИ			пересечения	
Атом А	Атом В	d(A-B), Å	Ω(A- B). %	rs·rs	$r_S \cdot R_{SD}$	$R_{SD} \cdot r_S$	$R_{SD} \cdot R_{SD}$		
Cs1	03	2.998	11.03	0.06	5.03	0	0.52	I <sub>3</sub>	
CN =	08	3.027	10.62	0.04	5.20	0	0.68	I <sub>3</sub>	
9+3	09	3.039	12.09	0.04	5.05	0	0.61	I3	
2.2	02	3.207	9.79	0	4.61	0	0.63	I <sub>2</sub>	
	H11C	3.228	6.44	0	3.66	0	0.18	$L_2^{agostic}$	
	011	3.229	6.27	0	3.73	0	0.21	$I_2$	
	H6B	2.323	4.92	0	3.25	0	0.12	$I_2^{agostic}$	
	H11A	3.345	3.29	0	3.28	0	0.14	$\overline{I_2}$	
	<b>O10</b>	3.343	7.77	0	3.58	0	0.27	I <sub>2</sub>	
	H6A	3.365	4.07	0	3.09	0	0.10	$I_2$	
	01	3.445	5.18	0	3.09	0	0.16	$I_2$	
	07	3.465	6.46	0	3.12	0	0.20	<b>I</b> 2	
	H11B	3.669	3.91	0	2.40	0	0.08	$I_2$	
	012	3.667	2.63	0	2.16	0	0.04	$I_2$	
	#H11B	3.669	0.27	0	2.81	0	0.31	$I_0$	
	H10B	3.819	2.04	0	1.93	0	0.06	$I_2$	
	#C9	3.888	0.77	0	2.03	0	0.17	$I_0$	
	#O11	3.905	0.25	0	1.80	0	0.09	$I_0$	
	#H2A	3.937	0.36	0	1.44	0	0.01	$I_0$	
	H11D'	4.007	1.76	0	2.06	0	0.38	$I_2$	
	#O8	4.760	0.00	0	0.52	0	0.33	$I_0$	
U1	01	1.815	21.41	0.32	2.54	< 0.01	0.68	<b>I</b> 4	
CN = 8	02	1.819	21.39	0.32	2.53	< 0.01	0.68	<b>I</b> 4	
	03	2.420	10.16	0	1.10	0	0.22	$I_2$	
	04	2.451	10.13	0	1.07	0	0.23	$I_2$	
	05	2.500	9.65	0	0.98	0	0.21	$I_2$	
	06	2.537	8.80	0	0.89	0	0.18	$I_2$	
	07	2.491	9.33	0	0.97	0	0.19	$I_2$	
	08	2.494	9.14	0	0.96	0	0.19	$I_2$	
U2	09	1.823	21.12	0.32	2.50	0	0.65	I <sub>3</sub>	
CN = 7	<b>O10</b>	1.819	20.92	0.32	2.50	0	0.66	I <sub>3</sub>	
	011	2.596	8.70	0	0.81	0	0.17	$I_2$	
	012	2.364	11.87	0	1.23	0	0.27	$I_2$	
	012'	2.302	12.83	0.01	1.38	0	0.31	I3	
	013	2.459	11.13	0	1.11	0	0.28	<b>I</b> 2	
	014	2.317	12.90	0.01	1.37	0	0.33	<b>I</b> 3	
	#H12A	2.811	0.15	0	0	0	0	Io	
	#H12A'	2.853	0.32	0	0	0	0	$I_0$	
	#O14	3 465	0.06	0	0	0	0	Io	

**Таблица 3.** Определение координационного числа катионов Cs1, U1 и U2 в структуре  $Cs[(UO_2)_2(n-C_3H_7COO)_4(OH)(H_2O)]$  с помощью алгоритма "секторов" [47,151].<sup>a</sup>

 $\frac{\#014}{a} \frac{3.465}{r_{s} - C$ лейтеровский радиус,  $R_{SD}$  радиус сферы с объемом, равным объему ПВД атома A или B; во всех столбца первым идет радиус атома A, вторым – атома B. Знаком # отмечены непрямые взаимодействия. Тип пересечений (I<sub>0</sub> – I<sub>4</sub>) зависит от количества ненулевых пересечений в предыдущих четырех столбцах.

### 2.1. Анализ координационного окружения ионов металлов

## 2.1.1. Координационные связи в комплексных соединениях

Рассмотрим примеры определения координационного числа катиона металла в координационных соединениях с помощью полиэдров Вороного-Дирихле на примере комплексов 3d-металлов, 4d-металла и соединения, содержащего 6s и 5f-элементы, а также соли калия, в которых по тем или иным причинам помимо координационных связей можно предположить образование дополнительных взаимодействий с участием катионов металла.

Зd-Элементы в рассматриваемой выборке (рис. 5) представлены комплексами [Cu(ppc)(MeOH)]·MeOH [152], [Cu<sub>2</sub>(HPzOx)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>] [153], {[ZnBpe(Me<sub>2</sub>Mal)] · H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> и [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Bpe<sub>2</sub>](HEt<sub>2</sub>Mal)<sub>2</sub> [154], где P,P'дифенилметилендифосфит, HPzOx = (1H)-пиразол-3-ил-этаноксим, Py = пиридин, Bpe = 1,2-бис(пиридин-4-ил)этилен, H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>mal = диметилмалоновая кислота, H<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>mal = диэтилмалоновая кислота.



[ZnBpe(Me<sub>2</sub>Mal)]



 $[Cu_2(HPzOx)_2Cl_2Py_2]$ 



 $[Zn(H_2O)_4Bpe_2]^{2+}$ 

**Рисунок 5.** Строение комплексов в структурах [Cu(ppc)(MeOH)]·MeOH [152], [Cu<sub>2</sub>(HPzOx)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>] [153], {[ZnBpe(Me<sub>2</sub>Mal)] · H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> и [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Bpe<sub>2</sub>](HEt<sub>2</sub>Mal)<sub>2</sub> [154]. С: серый; Сl: зелёный; Сu: голубой; H: белый; О: красный; N: синий; Zn: темно-синий.

Комплексы меди(II) состава [Cu(*ppc*)(CH<sub>3</sub>OH)]·CH<sub>3</sub>OH [152] и [Cu<sub>2</sub>(HPzOx)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>] [153] были выбраны в качестве объектов исследования, поскольку атом металла в их составе реализует координационный полиэдр в виде квадратной призмы. В таких комплексах нередко можно предположить координацию 5+1 или 4+2, где на продолжении аксиальной связи в кристалле расположен атом неметалла.

Комплексы, содержащие более тяжелые атомы-комплексообразователи – это (H<sub>2</sub>ppz)(Hppz)<sub>2</sub>[Mo(CN)<sub>8</sub>] [155], [Sn(Saldbh)Cl<sub>3</sub>] [156] и Cs[(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COO)<sub>4</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)] [149].

## 2.1.1.1. [Cu(ppc)(CH<sub>3</sub>OH)]·CH<sub>3</sub>OH

В смешаннолигандном комплексе  $[Cu(ppc)(CH_3OH)] \cdot CH_3OH$  [152] атом Cu(1) образует координационный полиэдр состава  $CuO_5$ , в котором атом металла на 0.21(1) Å смещен из плоскости основания пирамиды, образованного атомами кислорода от двух хелатных *ppc* лигандов (puc. 5). Аксиальная позиция занята атомом кислорода молекулы метанола. Карты распределения деформационной электронной плотности (рис. 6) показывают, что координационные связи Си–О в экваториальной плоскости относятся к взаимодействиям, в которых неподеленная электронная пара атома кислорода направлена к области разрежения электронной плотности у катиона металла (рис. 6, а). В случае аксиальной связи неподеленная электронная пара на атоме кислорода направлена к области накопления электронной плотности, отвечающей d-орбитали катиона меди (рис. 6, б). Удлинение аксиальной связи, также как уменьшение электронной плотности в KT(3, -1), ей отвечающей, по сравнению с экваториальными (табл. 4), можно трактовать как ее ослабление. На продолжении линии связи Cu1-O1S со стороны основания пирамиды на расстояниях 3.0715(5) – 3.4039(5) Å расположены два атома водорода молекулы метанола (H16 от метильной группы и H13 от гидроксогруппы). Согласно данным теории АМ, они не участвуют в образовании агостических взаимодействий, но образуют водородные связи с лигандом *ppc*.



**Рисунок 6.** Сечения деформационной электронной плотности в плоскости Cu1-O4-O2S (**a**) и Cu1-O1S-O2S (**б**) в структуре [Cu(*ppc*)(CH<sub>3</sub>OH)]·CH<sub>3</sub>OH [152]. Контуры проведены через 0.1 е Å<sup>-3</sup>, отрицательные значения изображены пунктиром.

**Таблица 4.** Характеристики ближайшего окружения катионов меди и топологические параметры функции  $\rho(\mathbf{r})$  в КТ(3, -1) для связей Си–О в структуре [Cu(*ppc*)(CH<sub>3</sub>OH)]·CH<sub>3</sub>OH [152].<sup>a</sup>

Связь	d(CuZ),	$d_1/d_2$	$\rho({\bf r}), {\rm e} {\rm Å}^{-3}$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}),$	V <sup>e</sup> ( <b>r</b> ),	h <sup>e</sup> ( <b>r</b> ),	Есв,	Ω, %
	Å			e Å <sup>-5</sup>	a.u.	a.u.	ккал/моль	
Cu1–O1S	2.2338(4)	0.99	0.33	4.9	-0.055	-0.002	17.3	16.5
Cu1–O1	1.9501(4)	0.99	0.60	9.9	-0.136	-0.017	42.8	20.5
Cu1–O2	1.9571(4)	0.99	0.59	9.5	-0.131	-0.016	41.1	20.9
Cu1–O3	1.9591(4)	0.99	0.59	9.6	-0.131	-0.016	41.1	21.1
Cu1–O4	1.9876(4)	0.99	0.55	8.7	-0.118	-0.014	37.1	21.0
#Cu1–H13	2.7824							0.04
#Cu1–H19	2.8488							2.8
Cu1–H16	3.0715							4.9
#Cu1–H15	3.2006							0.5
Cu1–H1	3.3678							0.2
Cu1–H13	3.4039							1.2
#Cu1–O3	3.6984							0.02

<sup>а</sup> **R** – межатомное расстояние Cu–Z; d<sub>1</sub> и d<sub>2</sub> расстояние от ядер Cu и Z до KT(3, -1);  $\rho(\mathbf{r})$  – значение электронной плотности в KT(3, -1);  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  – значение Лапласиана электронной плотности в KT(3, -1);  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  – значение Лапласиана электронной плотности в KT(3, -1);  $\nabla^e(\mathbf{r})$  – значение плотности потенциальной энергии; h<sup>e</sup>(**r**) – значение локальной плотности электронной энергии; E<sub>cb</sub> – энергия взаимодействия, вычисленная по формуле (1);  $\Omega$  – значение телесного угла, отвечающего грани полиэдра ВД.



**Рисунок 7.** Полиэдр ВД катионов меди в структурах (а)  $[Cu(ppc)(CH_3OH)] \cdot CH_3OH$  [152] и (b)  $[Cu_2(HPzOx)_2Cl_2Py_2]$  [153]. Непрямые взаимодействия изображены пунктиром. Атомные домены меди в этих же структурах (c, d), ограниченные атомной поверхностью Хиршфельда. На поверхность Хиршфельда нанесена ее кривизна в диапазоне от -1.4 (плоская; красная) до -0.3 (сферическая; синяя).

В таблице 4 представлены результаты сравнения результатов расчета координационного числа катиона меди в данной структуре с помощью «секторов» рамках стереоатомной модели алгоритма В И анализа экспериментальной электронной плотности в рамках теории АМ. Общее количество граней полиэдра ВД равно 12 (табл. 4, рис. 7, а), однако лишь пять из них отвечают координационным связям. Для них же примерно посередине межатомных расстояний были обнаружены КТ(3, -1). Координационным полиэдрам с низкими координационными числами отвечают полиэдры ВД с большим количеством минорных граней, образованных контактами с дальней координационной сферой. Действительно, шесть из семи оставшихся граней полиэдра ВД отвечают контактам Си...Н, четыре из семи граней – непрямые взаимодействия, и все они не только значительно длиннее координационных

связей, но и характеризуются значениями телесного угла ниже 5%. Анализ кривизны атомной поверхности Хиршфельда (рис. 7, с) позволяет идентифицировать пять координационных связей и один из контактов Си...Н как взаимодействия, которым отвечают участки плоской межатомной поверхности.

## 2.1.1.2. [Cu<sub>2</sub>(HPzOx)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>]

 $[Cu_2(HPzOx)_2Cl_2Py_2] \quad [153]$ была Для комплекса восстановлена экспериментальная функция распределения электронной плотности в кристалле и теоретическая – для изолированной молекулы в триплетном состоянии. Сравнение характеристик функции  $\rho(\mathbf{r})$  в КТ(3, -1) для координационных связей катиона меди(II) приведено в табл. 5. Как и в предыдущем случае, общее число граней (13) значительно превышает рассчитанное координационное число (5) за счет наличия минорных граней. В отличие от координационных связей, для которых  $15.3 \leq \Omega \leq 21.1\%$ , несвязывающим взаимодействиям отвечают более длинные контакты с меньшими телесными углами. Так, контакту Cu1...O1<sup>i</sup> (операция симметрии: (i) 1–x, –y, –z) отвечают r(Cu...O) = 4.130 Å и  $\Omega$ (Cu-O) = 0.30°, а контактам Си...Н – r(Cu...H) = 2.812 - 3.920 Å и  $\Omega(Cu-H) \le 3.33^{\circ}$ . КТ(3, −1) и общие грани ПВД между двумя катионами меди, расположенными на расстоянии 3.960(2) Å (эксперимент), отсутствуют.

**Таблица 5.** Координационное окружение катиона меди в структуре [Cu<sub>2</sub>(HPzOx)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>] [153].<sup>a</sup>

Атом	d(Cu–Z), Å	Ω(Cu–Z),	$\rho({\bf r}), e {\rm \AA}^{-3}$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ , e Å <sup>-5</sup>	V <sup>e</sup> ( <b>r</b> ), a.u.	$h^{e}(\mathbf{r})$ , a.u.
Z		%				
N1	2.0336(3) / 2.042	21.1	0.56 / 0.54	9.09 / 8.13	-0.120/-0.113	-0.020 / -0.010
N2	2.0178(3) / 2.028	17.6	0.53 / 0.53	10.44 / 8.06	-0.119/-0.109	-0.020 / -0.008
N3 <sup>i</sup>	1.9654(3) / 1.970	17.8	0.64 / 0.62	10.98 / 9.77	-0.153/-0.136	-0.027 / -0.019
N4	2.2267(4) / 2.326	16.3	0.34 / 0.30	5.48 / -0.054	-0.060/-0.054	-0.004 / -0.004
Cl1	2.3284(1) / 2.370	15.3	0.35 / 0.37	5.29 / 3.51	-0.063/-0.059	-0.008 / -0.004

<sup>а</sup> Обозначения совпадают с таковыми для табл. 4. Данные для экспериментальной и теоретической моделей показаны через черту. Код симметрии: (i) 2 – x, – y, – z.

## 2.1.1.3. {[ZnBpe(Me<sub>2</sub>Mal)] · H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> и [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Bpe<sub>2</sub>](HEt<sub>2</sub>Mal)<sub>2</sub>

Пара соединений { $[ZnBpe(Me_2Mal)] \cdot H_2O$ } и  $[Zn(H_2O)_4Bpe_2](HEt_2Mal)_2$ представляют собой два комплекса цинка(II) в тетраэдрическом ZnN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и октаэдрическом ZnN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> окружении, соответственно [154]. Для этих соединений были проведены периодические расчеты с оптимизацией координат атомов в программе VASP 5.4.1 (PBE/800 эВ). Функция электронной плотности для топологического анализа в рамках теории «Атомы P. Бейдера рассчитана отдельно с молекулах» использованием В оптимизированных координат атомов и более точной сетки преобразования Фурье. Топологический анализ электронной плотности, выполненный с помощью программы CRITIC2, подтвердил координацию катионов металла, в частности, что два удлиненных контакта Zn – O с карбоксильными группами в структуре {[ZnBpe(Me<sub>2</sub>Mal)] · H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> не являются связывающими и карбоксильная группа координирована катионом металла через один свой атом кислорода. Аналогичные результаты получены при расчетах координационных чисел методом сферических доменов (табл. 6). При этом для обоих атомных полиэдров ВД обнаружено большое количество минорных граней, которые, согласно перечисленным выше критериям, не могут отвечать связывающим взаимодействиям.

**Таблица 6.** Топологические характеристики ближайшего окружения катионов цинка в структуре  $\{[ZnBpe(Me_2Mal)] \cdot H_2O\}_n$  и  $[Zn(H_2O)_4Bpe_2](HEt_2Mal)_2 [154].^a$ 

Связь	d(A-B), Å	Ω, %	ρ( <b>r</b> ),	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}),$	V <sup>e</sup> ( <b>r</b> )	h <sup>e</sup> ( <b>r</b> ),	Есв,			
			e Å- <sup>3</sup>	e Å-5	, a.u.	a.u.	ккал/моль			
${[ZnBpe(Me_2Mal)] \cdot H_2O}_n$										
Zn1-N1	2.0317	18.8	0.40	14.6	0.103	0.127	32.26			
Zn1-N2	2.0416	19.5	0.39	13.9	0.097	0.120	30.34			
Zn1-O1	1.9938	20.3	0.35	11.0	0.083	0.097	26.09			
Zn1-O4	2.0147	20.2	0.37	10.7	0.080	0.097	25.19			
#Zn1-C13	2.7219	< 0.01								
#Zn1-C15	2.7537	< 0.01								
Zn1-O2	2.7967	5.6								
Zn1-O3	2.8375	4.2								

Продолжение табл. 6										
Связь	d(A-B), Å	Ω, %	ρ( <b>r</b> ),	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}),$	$V^{e}(\mathbf{r})$	$h_e(\mathbf{r}),$	E <sub>cb</sub> ,			
			e Å-3	e Å-5	, a.u.	a.u.	ккал/моль			
#Zn1-H1	2.9641	2.9								
#Zn1-H7	2.9693	2.0								
#Zn1-H4	2.9947	2.0								
#Zn1-H10	3.0023	1.0								
Zn1-H1	3.2732	2.8								
#Zn1-H10	3.3182	0.7								
#Zn1-H2	3.6642	0.06								
#Zn1-H13	4.1603	< 0.01								
[Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> Bpe <sub>2</sub>	](HEt <sub>2</sub> Mal) <sub>2</sub>									
Zn-N1 (x2)	2.1580	15.6	0.43	1.77	0.066	0.042	20.58			
Zn1-O1a (x2)	2.1599	15.2	0.38	2.70	0.056	0.042	17.61			
Zn1-O1b (x2)	2.1481	15.5	0.38	2.70	0.058	0.043	18.18			
#Zn1-H14	2.7009	0.7								
(x2)										
#Zn1-H15	2.7017	0.8								
(x2)										
#Zn1-H16	2.7571	0.3								
(x2)										
#Zn1-H13	2.7872	0.02								
(x2)										
#Zn1-H7 (x2)	3.0096	0.9								
#Zn1-H11	3.1171	1.0								
(x2)										

<sup>а</sup> Обозначения совпадают с таковыми для табл. 4.

## 2.1.1.4. (H<sub>2</sub>ppz)(Hppz)<sub>2</sub>[Mo(CN)<sub>8</sub>]

Комплекс (H<sub>2</sub>ppz)(Hppz)<sub>2</sub>[Mo(CN)<sub>8</sub>] [155] является примером соли, содержащей 4d-металл, для которой удалось получить экспериментальное распределение электронной плотности. Катион молибдена координирует восемь цианогрупп с образованием изолированного аниона [Mo(CN)<sub>8</sub>]<sup>4-</sup>, в котором лиганды расположены в вершинах квадратной антипризмы. Межатомные расстояния Mo-C изменяются в диапазоне 2.1426(7) – 2.1727(7) Å (табл. 7), углы N-C-Mo практически линейны (176.07(7) – 179.92(9)°). Области предпочтительной локализации связывающих электронов и неподеленных электронных пар могут быть визуализированы с помощью двумерных карт сечений некоторых функций. На рис. 8 представлены сечения деформационной электронной плотности (ДЭП) и - $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  плоскостью СЗМо1С4. Качественный анализ характера координационных связей Мо–С показал, что во всех случаях максимумы, соответствующие неподеленной электронной паре на атоме углерода цианогруппы, локализованы на линии Мо...С и направлены в сторону областей разрежения электронной плотности на атоме молибдена, где согласно общим представлениям локализованы d-орбитали (рис. 8, a, b). Из того же рисунка видно, что  $d_z^2$  орбиталь направлена под углом ~30° к линии Мо...Н.



**Рисунок 8.** Сечения ДЭП (а) и  $-\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  (б) в плоскости атомов C3Mo1C4. Положительные значения ДЭП и  $-\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  (накопления электронной плотности) показаны сплошными линиями, отрицательные (области разрежения ДЭП и - $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  - пунктиром. Шаг изолиний составляет 0.1 е Å<sup>-3</sup>.

Таблица 7. Топологические параметры координационных связ	зей в структуре
$(H_2ppz)(Hppz)_2[Mo(CN)_8]$ [155]. <sup>a</sup>	

Контакт	Тип КТ	d(Mo1-	$d_1/d_2$	ρ( <b>r</b> ),	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}),$	V <sup>e</sup> ( <b>r</b> ),	h <sup>e</sup> ( <b>r</b> ),	Е <sub>св</sub> ,	$\Omega(Mo-$
		Y), Å		e Å-3	e Å-5	a.e.	a.e.	ккал/моль	Y), %
Mo1–C2	(3,-1)	2.1426(7)	0.52	0.65	7.48	-0.14	-0.03	-44.66	12.93
Mo1–C4	(3,-1)	2.1688(7)	0.52	0.65	6.11	-0.14	-0.04	-43.01	11.94
Mo1–C1	(3,-1)	2.1705(7)	0.52	0.66	6.84	-0.14	-0.04	-44.75	13.04
Mo1–C3	(3,-1)	2.1727(7)	0.52	0.66	6.34	-0.14	-0.04	-44.67	11.69
Mo1H3	(3,+1)	3.066							0.39

<sup>а</sup> Обозначения совпадают с таковыми для табл. 4.

Топологический анализ экспериментальной функции  $\rho(\mathbf{r})$  в кристалле  $(H_2 ppz)(Hppz)_2[Mo(CN)_8]$  [155] позволил выявить все ожидаемые KT(3, -1) в

области связей Мо–С, С=N, С–С, N–H и С–H. Связи Мо–С характеризуются положительными значениями  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  и отрицательной величиной локальной плотности электронной энергии h<sup>e</sup>(**r**) (табл. 7), что позволяет отнести их к взаимодействиям промежуточного типа. На линии Mo1...H3 обнаружена критическая точка (3,+1), а связевая критическая точка (3, –1) отвечает водородной связи атома H3 с атомом C4 цианогруппы. Тот факт, что телесный угол грани ПВД(Mo1) = 0.39% свидетельствует о том, что в рамках СМСКВ данный контакт также не является связывающим.

#### 2.1.1.5. [Sn(Saldbh)Cl<sub>3</sub>]

Комплекс [Sn(Saldbh)Cl<sub>3</sub>] [156] содержит три хлорид-аниона и катион олова в независимой части элементарной ячейки, поэтому данные об экспериментальном распределении функции  $\rho(\mathbf{r})$  были дополнены анализом теоретической функции  $\rho(\mathbf{r})$ , определенной методом PW/400эB. Геометрия молекулы в расчетах удовлетворительно описывает экспериментально наблюдаемую с наибольшим отклонением длины связи Sn1-Cl2, а все значения электронной плотности в КТ(3, -1) – превышают экспериментальные данные (табл. 8). Все шесть координационных связей олова относятся к взаимодействиям промежуточного типа. Метод СМСКВ помимо шести связей Sn–O, Sn–N и Sn–Cl, которым отвечают главные грани полиэдра ВД катиона металла, обнаружил также четыре контакта Sn...H, которые относятся к прямым либо непрямым контактам с низкими (< 1%) значениями телесного угла. Более ионный характер связей Sn-Cl по сравнению со связями Sn-O и Sn-N демонстрируют карты ELF, согласно которым заметное накопление электронной плотности на линиях связей в области хлорид-анионов отсутствует (рис. 9).

**Таблица 8.** Топологические параметры координационных связей в структуре [Sn(Saldbh)Cl<sub>3</sub> [156].<sup>a</sup>

Контакт	d(Sn1-Y),	$\Omega(Sn-Y),$	ρ( <b>r</b> ),	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$	$V^{e}(\mathbf{r}),$	h <sup>e</sup> ( <b>r</b> ),	Е <sub>св</sub> ,
	Å	%	e Å-3	, e Å-5	a.e.	a.e.	ккал/моль
Sn1–O2	2.0119(5)	20.13	0.71	10.23	-0.170	-0.032	-53.4
	2.058		0.85	10.13	-0.215	-0.55	-67.4
Sn1–O1	2.1534(5)	16.78	0.61	8.33	-0.134	-0.024	-41.9
	2.184		0.63	7.82	-0.136	-0.028	-42.7
Sn1–N2	2.1863(5)	14.82	0.59	6.16	-0.120	-0.028	-37.8
	2.207		0.67	6.81	-0.145	-0.037	-45.4
Sn1–Cl1	2.3355(2)	17.73	0.57	5.71	-0.113	-0.027	-35.5
	2.371		0.67	4.69	-0.138	-0.044	-43.1
Sn1–Cl2	2.4289(2)	14.13	0.47	4.30	-0.083	-0.019	-25.9
	2.465		0.60	4.38	-0.118	-0.036	-31.8
Sn1–Cl3	2.3865(2)	15.28	0.52	5.04	-0.098	-0.023	-30.7
	2.419		0.55	4.02	-0.101	-0.030	-36.9
Sn1–H2A	3.5471(1)	0.45					
Sn1–H5A	3.5957(1)	0.39					
#Sn1–H13A	3.7541(1)	0.11					
#Sn1–H6A	3.8139(1)	0.19					

<sup>а</sup> Обозначения совпадают с таковыми для табл. 4. Экспериментальные и теоретические значения в кристалле приведены первой и второй строкой, соответственно.





**Рисунок 9.** Сечения экспериментальной (**a**, **c**) и теоретической (**b**, **d**) ELF в плоскости атомов O1, N2, Cl1 (**a**, **b**) и O2, Sn1, Cl3 (**c**, **d**) в [Sn(Saldbh)Cl<sub>3</sub> [156].

## 2.1.1.6. Cs[(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COO)<sub>4</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)]

В качестве примера расчетов координационных чисел в комплексе, содержащем 6s И 5f-элементы можно привести смешаннолигандный бутиратоуранилат цезия состава  $Cs[(UO_2)_2(n-C_3H_7COO)_4(OH)(H_2O)]$  [149]. Данное соединение содержит в независимой части ячейки два катиона урана(VI) с разной координацией и катион цезия, образующий укороченные контакты не только с атомами кислорода, но и с атомами водорода (рис. 10). Строение данного комплекса было установлено с помощью данных порошковой рентгеновской дифракции и периодических расчетов в VASP 5.4.1 (PBE/5459B). Координационный полиэдр  $U1O_8$ имеет форму гексагональной бипирамиды, в вершинах которой расположены атомы кислорода катиона  $UO_2^{2+}$ . Координационный полиэдр  $U2O_7$  реализует форму пентагональной бипирамиды с неравноплечными экваториальными расстояниями U2-O (табл. 2).



Рисунок 10. Независимая часть ячейки Cs[(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COO)<sub>4</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)] [149] и полиэдры ВД катионов металла. Грани ПВД, отвечающие агостическим взаимодействиям Cs…H, выделены желтым.

Анализ значений функции  $\rho(\mathbf{r})$  в КТ(3, -1) для связей с участием катиона урана(VI) выявил все ожидаемые координационные связи, которые характеризуются положительными значениями  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  и высокими значениями  $\rho(\mathbf{r})$ , что позволяет отнести к взаимодействиям промежуточного

типа как экваториальные, так и аксиальные связи в координационном полиэдре атома урана(VI) (табл. 9). Согласно классификации, предложенной Э. Эспинозой и К. Гатти [157,158], порядок экваториальных связей U – О близок к единице, а аксиальных в катионе UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> – к трем.

**Таблица 9.** Топологические параметры функции  $\rho(\mathbf{r})$ , отвечающие координационным связям в структуре Cs[(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COO)<sub>4</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)] [149].<sup>a</sup>

Связь	d(A-	dı Å	da Å	ρ( <b>r</b> ),	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}),$	$G_{e}(\mathbf{r}),$	V <sup>e</sup> ( <b>r</b> ),	h <sup>e</sup> ( <b>r</b> ),
СБУЗР	X), Å	<b>u</b> 1, 11	u <sub>2</sub> , 11	e Å <sup>-3</sup>	e Å-5	a.u.	a.u.	a.u.
U101	1.815	1.081	0.734	2.46	11.28	0.61	-1.11	-0.50
U1–O2	1.819	1.083	0.736	2.44	10.82	0.60	-1.09	-0.49
U1–O3	2.420	1.389	1.031	0.60	7.10	0.10	-0.13	-0.03
U1–O4	2.451	1.405	1.046	0.56	6.75	0.09	-0.11	-0.02
U1–O5	2.500	1.431	1.069	0.49	6.22	0.08	-0.09	-0.02
U1-06	2.537	1.452	1.086	0.45	5.81	0.07	-0.08	-0.01
U1-07	2.491	1.427	1.064	0.50	6.34	0.08	-0.10	-0.02
U1–O8	2.494	1.428	1.066	0.50	6.32	0.08	-0.10	-0.02
U2–O9	1.823	1.085	0.738	2.42	11.19	0.60	-1.08	-0.48
U2O10	1.819	1.083	0.736	2.44	11.10	0.60	-1.09	-0.49
U2011	2.596	1.487	1.110	0.36	5.23	0.06	-0.06	-0.01
U2–O12	2.364	1.363	1.001	0.66	7.96	0.11	-0.15	-0.03
U2–O12'	2.302	1.331	0.971	0.77	8.54	0.14	-0.18	-0.05
U2–O13	2.459	1.413	1.047	0.52	6.90	0.09	-0.10	-0.02
U2–O14	2.317	1.344	0.973	0.70	8.82	0.13	-0.16	-0.04
Cs1–O1	3.445	1.968	1.478	0.06	0.93	0.01	-0.01	0.002
Cs1–O2	3.207	1.847	1.361	0.10	1.22	0.01	-0.01	0.002
Cs1–O3	2.988	1.736	1.257	0.16	0.45	0.02	-0.02	0.001
Cs1–O7	3.465	1.973	1.493	0.06	0.92	0.01	-0.01	0.002
Cs1–O8	3.027	1.754	1.247	0.15	1.70	0.02	-0.02	0.001
Cs1–O9	3.039	1.762	1.277	0.15	1.65	0.02	-0.02	0.001
Cs1-O10	3.343	1.907	1.438	0.08	1.09	0.01	-0.01	0.002
Cs1–O11	3.229	1.834	1.395	0.11	1.27	0.01	-0.01	0.001
Cs1–O12	3.667	2.074	1.593	0.04	0.64	0.005	-0.01	0.002
Cs1–H6B	3.323	2.082	1.307	0.04	0.51	0.004	> -0.01	0.001
Cs1–H11C	3.228	2.087	1.143	0.04	0.45	0.004	> -0.01	0.001
011–H11A06	1.783	0.700	1.113	0.04	0.10	0.03	-0.03	-0.003
O11-H11BO6	1.798	0.674	1.124	0.04	0.10	0.03	-0.03	-0.003
O12–HO7	1.680	0.630	1.050	0.05	0.15	0.04	-0.05	-0.006

<sup>а</sup> Обозначения совпадают с таковыми для табл. 4.

Другие особенности электронной области плотности В координационных связей были изучены с помощью функции ELF, которая позволяет оценить степень локализации электронов в пространстве и визуализирует положение электронных пар в многоэлектронных системах. Ранее Журов и др. показали [159], что в кристаллах Cs<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> для катиона уранила наблюдаются двойные максимумы функции ELF, а в экваториальной плоскости координационного полиэдра катиона урана(VI) отсутствуют выраженные максимумы. В случае  $C_{5}[(UO_{2})_{2}(n-C_{3}H_{7}COO)_{4}(OH)(H_{2}O)]$  [149], в котором катионы урана(VI) не связаны с хлорид-анионами, картина распределения ELF принципиально другая (рис. 11). В экваториальной плоскости независимо от КЧ катиона урана(VI) наблюдаются три максимума ELF, соответствующие электронам внешней оболочки иона металла. Можно предположить, то электронные пары атомов кислорода должны отталкиваться от локализованных 6s и 6p электронов, что и наблюдается как смещение центров НЭП кислорода в сторону от прямой, соединяющей ядра урана и кислорода. В области аксиальных связей U=O наблюдаются два максимума ELF (рис. 11, с): в области атома урана и атома кислорода, причем максимум ELF вытянут в сторону катиона металла, что свидетельствует о поляризации НЭП. На самой связи максимумы отсутствуют.



**Рисунок 11.** Сечения ELF в плоскости, образованной атомами (a) U1-O5-O6, (b) U2-O12-O13 и (c) O9-O10-Cs1. Изоконтуры проведены с шагом 0.05. Красным пунктиром обозначены изоконтуры, отвечающие делокализованным электронам (0 < ELF <0.5), линии, отвечающие локализованным электронам изображены сплошным синим контуром (ELF > 0.5).

#### 2.1.2. Координационные связи щелочных металлов

особенно Катионы s-металлов, пятого И шестого периода, характеризуются высокими координационными числами, обусловленными большим радиусом элементов и высокой степенью ионности связей. Поэтому для этих элементов определение координационного числа на основании межатомного расстояния может быть затруднено из-за наличия агостических взаимодействий М...Н. Так, в рассмотренном выше комплексе Cs[(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(n- $C_{3}H_{7}COO_{4}(OH)(H_{2}O)$  [149] установить строение координационной сферы катиона цезия на основании межатомных расстояний достаточно сложно, поскольку в соответствии с ионными радиусами можно предположить образование не только связей Cs–O, но и взаимодействий Cs–H, Cs–C и даже Cs–U. Анализ теоретической функции  $\rho(\mathbf{r})$  в рамках теории AM показал, что катион цезия образует девять связей Cs–O и два агостических взаимодействия Cs-H (табл. 9), которые относятся ко взаимодействиям закрытых оболочек. Полученная с помощью алгоритма «секторов» величина КЧ(Cs) = 9 согласуется с результатами анализа в рамках теории АМ, тогда как построение атомных поверхностей Хиршфельда для тяжелых элементов (как цезия, так и урана) приводит к невыпуклым полиэдрам, для которых оценка КЧ атомакомплексообразователя затруднительна. Контакты Сѕ...Н, выявленные как агостические – прямые в рамках стереоатомной модели и характеризуются существенно ненулевыми значениями телесных углов (6.3 и 4.9%). Вместе с тем критические точки связи на линии U-Cs отсутствуют, так же как общие грани ПВД катионов металла (рис. 10), значит, и связей металл-металл в данном соединении нет.

Соль  $K_2(L-Trp)_2(H_2O)$  [160] можно считать модельной системой, показывающей взаимодействие катиона металла с отдельными аминокислотными остатками или небольшими белками, также могут дать ценную информацию об особенностях координационного узла и природе координационных взаимодействий с участием аминокислот [161,162]. Соединение  $K_2(L-Trp)_2(H_2O)$  кристаллизуется с двумя катионами, двумя

анионами и молекулой воды в независимой части ячейки. Атомы водорода локализуются в ходе разностного синтеза на атомах углерода, атома азота гетероцикла и аминогруппы, а также на атоме кислорода молекулы воды, что позволяет однозначно установить депротонирование HTrp по карбоксильной группе. Наличие двух независимых катионов и анионов можно считать обусловленным разными типами координационного окружения, которые реализуют ионы в структуре  $K_2(L-Trp)_2(H_2O)$ . Так, катионы образуют координационные полиэдры  $K1NO_6$  и  $K2O_8$  (рис. 12), в которых длина связи K1-N3 составляет 2.951(2) Å, а длины связей К-О варьируют в пределах 2.590(2)–3.046(2) Å (табл. 10). Координационная сфера катиона К1 образована молекулой воды и четырьмя анионами, два из которых координированы через один атом кислорода карбоксильной группы, один – через два атома кислорода карбоксильной группы, еще один – через атом кислорода карбоксильной группы и атом азота аминогруппы с образованием пятичленного цикла. Катион К2 связан с двумя молекулами воды, четырьмя анионами через один атом кислорода карбоксильной группы и одним анионом – через оба атома карбоксильной группы с образованием четырехчленного цикла. Один из анионов является мостиково-хелатным и за счет амино- и карбоксильной групп связан с тремя катионами; второй координирован только по карбоксильной группе, однако хелатирует один и дополнительно связан еще с четырьмя катионами.



**Рисунок 12.** Координационное окружение катионов (**a**) K1 и (**b**) K2 в структуре  $K_2(L-Trp)_2(H_2O)$  [160].

**Таблица 10.** Характеристики координационных сферы катионов калия в структуре K<sub>2</sub>(L-Trp)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O) [160].<sup>a</sup>

Связь	d <sub>exp</sub> , Å	d <sub>theor</sub> ,	Ω,	$\rho(\mathbf{r}),$	$\nabla^2  ho(\boldsymbol{r})$ , a.u.	$V^{e}(\mathbf{r}),$	Е <sub>св</sub> ,
		Å	%	a.u.		a.u.	ккал моль <sup>-1</sup>
K1–O1 <sup>i</sup>	2.800(2)	2.819	9.6	0.0179	0.0803	-0.014	-4.30
K1–O1 <sup>ii</sup>	2.737(2)	2.755	9.9	0.0221	0.0986	-0.018	-5.71
K1–O2	2.590(2)	2.601	16.7	0.0305	0.1372	-0.029	-8.95
K1–O2 <sup>i</sup>	2.804(2)	2.838	9.6	0.0189	0.0846	-0.015	-4.63
K1–O4	2.680(2)	2.694	11.6	0.0250	0.1123	-0.022	-6.77
K1–O5 <sup>iii</sup>	2.814(2)	2.866	11.0	0.0202	0.0875	-0.016	-4.98
K1–N3	2.951(2)	2.976	5.1	0.0157	0.0633	-0.011	-3.43
K1–H2A <sup>ii</sup>	2.834	2.779	9.6	0.0082	0.0362	-0.005	-1.55
K2–O1 <sup>ii</sup>	2.738(2)	2.755	12.0	0.0195	0.0974	-0.016	-5.09
K2–O2 <sup>i</sup>	2.846(2)	2.872	11.0	0.0147	0.0751	-0.011	-3.54
K2–O3 <sup>ii</sup>	2.843(2)	2.866	11.4	0.0167	0.0748	-0.012	-3.91
K2–O3 <sup>iv</sup>	2.870(2)	2.887	10.0	0.0165	0.0762	-0.012	-3.91
K2–O4 <sup>iv</sup>	3.046(2)	3.059	4.3	0.0116	0.0516	-0.008	-2.42
K2–O4	2.696(2)	2.725	12.6	0.0222	0.1043	-0.019	-5.87
K2–O5 <sup>v</sup>	3.020(2)	2.959	3.6	0.0147	0.0659	-0.11	-3.30
K2–O5	2.694(2)	2.705	12.6	0.0237	0.1098	-0.020	-6.39

а Обозначения совпадают с таковыми для табл. 4. Коды симметрии: <sup>i</sup> 1 - x, 1/2+ y, 1 - z; <sup>ii</sup> x, 1 + y, z; <sup>iii</sup> 1 - x, -1/2 + y, 1 - z; <sup>iv</sup> - x, 1/2 + y, 1 - z; <sup>v</sup> -x, -1/2 + y, 1 - z.

Однозначно подтвердить типы координации для лигандов и установить координационное окружение катионов металла удалось с помощью периодических квантовых расчетов. После оптимизации геометрии большинство координационных связей удлиняется (табл. 10), однако тип координации лигандов, установленный с помощью анализа теоретической

функции распределения электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  в рамках теории Р. Бейдера [1,163], остается неизменным. Для атома К1 помимо связевых критических точек, отвечающих ожидаемым связям с атомами кислорода и азота, была обнаружена точка, соответствующая агостическому контакту K1···H2A–C2. Образование связывающего контакта с этим атомом становится возможным благодаря наличию частично отрицательного заряда на атоме H2A, в отличие от атомов водорода аминогрупп и молекул воды, также расположенных на расстояниях 2.734–3.197 Å от ионов калия. Сравнение характеристик атомных полиэдров Вороного–Дирихле и результатов анализа по Р. Бейдеру показывает, что всем связям, перечисленным в табл. 10, отвечают главные грани полиэдров ВД катионов металла, тогда как остальным вынужденным контактам отвечают минорные грани (16 и 14 граней для атомов К1 и К2) – непрямые взаимодействия либо прямые взаимодействия с  $\Omega < 6\%$ . Агостическому взаимодействию отвечает прямая грань полиэдра ВД с  $\Omega = 9.6\%$ .

#### 2.1.3. Связи металлов с пи-лигандами

В отличие от координационных соединений с  $\sigma$ -связью между катионом металла и лигандом, анализ природы взаимодействий в  $\pi$ -комплексах металлов в рамках теории AM нередко приводит к неоднозначным результатам. Так, количество найденных критических точек (3, -1) и направление связевого пути могут отличаться для теоретической и экспериментальной функции  $\rho(\mathbf{r})$  или при сравнении молекулярного графа функции  $\rho(\mathbf{r})$  и графа связей в поле вириала [164–168]. Аналогичная разница наблюдалась в полиэдрических кластерах бора [169–172]. Поэтому, как правило, анализ KT(3, -1) для соединений этого типа дополняется данными анализа функций ELI-D и молекулярного графа связей в поле вириала. Рассмотрим в качестве примера биядерный комплекс [4,8,8'-*exo*-{PPh<sub>3</sub>Cu}-4,8,8'-(µ-H)<sub>3</sub>-*commo*-3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>)(1',2'-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>] [173] (или [{PPh<sub>3</sub>Cu}Cobdc]), в котором 1,2-дикарболидные полиэдрические анионы 1,2-

 $C_2B_9H_9$  можно рассматривать в качестве  $\pi$ -лигандов, координированных катионом кобальта(II) через пентагональную открытую грань, к которому через три мостиковых атома водорода присоединяется экзополиэдрический катион [Cu(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (рис. 13). Для данного соединения был проведен прецизионный рентгенодифракционный эксперимент и восстановлена экспериментальная функция  $\rho(\mathbf{r})$ , а также с помощью расчетов в теории функционала плотности PBE0/6-311++G(d,p) получена теоретическая функция  $\rho(\mathbf{r})$  для изолированной молекулы.



**Рисунок 13.** (а) Молекулярный вид комплекса [{PPh<sub>3</sub>Cu}Cobdc] [173] в представлении атомов тепловыми эллипсоидами (p = 50%), (b) молекулярный граф комплекса, (c) изоповерхности ELI-D, построенные через  $Y^{\sigma}_{D}(r)=1.35$ . Критические точки связей, циклов (за исключением таковых в полиэдрических анионах) и клеток обозначены красным, желтым и зеленым.

Геометрия изолированной молекулы хорошо согласуется с экспериментальными данными; в обоих случаях были найдены все ожидаемые критические точки, включая точки циклов и клеток для полиэдрического аниона (рис. 13, b). Единственное отличие касается количества KT(3, -1) для связей катиона меди(II) с анионом. В эксперименте были обнаружены три связевых точки и пути В–Н...Си, а для изолированной молекулы, соответственно, две. Тем не менее, для графа связей в поле вириала в обоих моделях обнаружены три KT(3, -1) для связей Си–Н. В рамках теории AM взаимодействие между катионами металла отсутствует, так как между ними наблюдается критическая точка цикла, а не связи.

На рис. 14 изображены сечения деформационной плотности в области координационных связей и одного из пятичленных циклов C<sub>2</sub>B<sub>3</sub>. Распределение деформационной плотности в области дикарболлид аниона демонстрирует делокализацию электронной плотности по поверхности полиэдрического аниона, характерную для *орто-* [174] и *нидо*-карборанов [175], а в области пятичленного цикла – для металлоценов и сэндвичевых комплексов переходных металлов [176–180]. Разница в максимальной плотности на связях В–В и С–С и сдвиг максимума плотности на связях В–С к атомам углерода демонстрируют разницу в поляризации связей более электроотрицательным атомом углерода. Несмотря на эти особенности, открытая грань дикарболлид-аниона изолобальна циклопентадиенилу.



**Рисунок 14.** Сечения экспериментальной деформационной плотности в плоскости, образованной атомами (**a**) Cu1, Co3, B8, и (**b**) C1, C2, B8. Изоконтуры деформационной плотности нарисованы через каждые  $\pm 0.1$  (**a**) и  $\pm 0.05$  (**b**) *е*  $Å^{-3}$ ; положительные значения показаны сплошными красными линиями, отрицательные – синими пунктирными.

Дескрипторы электронной плотности в основных КТ(3, -1) комплекса приведены в табл. 11. Хорошее согласие между ее дескрипторами в изолированной молекуле и в кристалле свидетельствует о слабом эффекте кристаллического поля на топологию связей в данном соединении. В обоих случаях были обнаружены десять связей между катионом кобальта и неводородными атомами дикарболлид-анионов, как и в случае ранее охарактеризованного аниона Cobdc, для которого в газовой фазе были проведены расчеты в приближении BP86/AE1 [181].

 Таблица 11.
 Параметры функции ρ(r) для внутримолекулярных связей

 в структуре [{PPh<sub>3</sub>Cu}Cobdc] [173].<sup>[a]</sup>

Связь	$d_1, Å$	$d_2, Å$	ρ( <b>r</b> ),	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}),$	$V^{e}(\mathbf{r}),$	h <sup>e</sup> ( <b>r</b> ),	ε <sub>bcp</sub>	av.
			е Å <sup>-3</sup>	$e \AA^{-5}$	а.и.	а.и.		
Cu1–P1	1.19	1.04	0.62	3.62	-0.12	-0.04	0.06	
	1.24	1.03	0.55	3.61	-0.09	-0.03	0.03	
Cu1–	1.06	0.67	0.48	4.86	-0.08	-0.02	0.31	
H8B	1.02	0.70	0.49	5.26	-0.10	-0.02	0.30	
Cu1–	1.13	0.88	0.35	3.49	-0.05	-0.01	1.56	
H4B'	1.09	0.87	0.39	3.62	-0.07	-0.01	1.48	
Cu1–								
H8B' <sup>[b]</sup>	1.16	0.90	0.28	3.08	-0.06	-0.01	0.31	
<i>Av.</i> Co3–	1.03	1.03	0.59	6.04	-0.11	-0.03	1.27	4
С	1.01	1.04	0.59	6.46	-0.11	-0.02	0.77	
<i>Av.</i> Co3–	1.11	1.11	0.52	3.35	-0.09	-0.03	3.16	6
В	1.10	1.03	0.54	1.90	-0.08	-0.03	3.75	
<i>Av.</i> C1–	0.81	0.80	1.28	-1.75	-0.35	-0.18	0.02	2
C2	0.80	0.80	1.32	-6.03	-0.21	-0.13	0.56	
А <i>v</i> . С–Вб	1.08	0.67	0.82	-2.48	-0.16	-0.09	0.15	4
	1.17	0.63	0.82	-1.80	-0.17	-0.09	3.81	
Av. C–B	1.13	0.58	0.86	-3.26	-0.18	-0.10	0.11	8
	1.14	0.55	0.84	-2.69	-0.23	-0.10	2.07	
Av. B–B	0.90	0.89	0.78	-1.82	-0.15	-0.09	0.13	36
	0.92	0.88	0.79	-2.83	-0.10	-0.07	4.91	

[а] Обозначения совпадают с таковыми для табл. 4.  $\varepsilon_{bcp}$  – эллиптичность связи [ $\varepsilon_{rcp} = \lambda_1/\lambda_2 - 1$ ;  $\lambda_1 > \lambda_2$ ]; av. – число усредненных значений. Приведены два значения для экспериментальной модели и расчетов методом PBE0/6-311++G(d,p) для изолированной молекулы. [b] В экспериментальной модели отсутствует связь Cu1–H8B'.
Отметим, что число связывающих критических точек для молекулы в газовой фазе остается неизменным (10), а для мультипольного уточнения экспериментальных данных зависит от порядка уточнения мультипольных параметров. Тем не менее, в ходе уточнения удалось получить согласованные данные для теоретической и экспериментальной моделей, что не всегда было возможно для сэндвичевых и полусэндвичевых π-комплексов металлов. Данный факт можно отнести на большую длину связей С-С, С-В и В-В в пятичленном цикле С<sub>2</sub>В<sub>3</sub> по сравнению с углеродсодержащими циклами. Характеристики  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  и h<sup>e</sup>(**r**) в КТ(3, -1) для координационных связей свидетельствуют о том, что они относятся к высоко-полярным связям с высоким вкладом ионной составляющей. Значение  $\rho(\mathbf{r})$  в КТ(3, -1) для связей Со-С увеличивается от связи катиона металла с C<sub>2</sub>B<sub>3</sub> (~ 0.60 е Å<sup>-3</sup>) к связям между Со и С≡С в комплексе Со<sub>4</sub>(СО)<sub>12</sub>PhC≡C–C≡CPh (~ 0.63 *е* Å<sup>-3</sup>) [182] и в  $Co_2(CO)_6(HC≡CC_6H_{10}OH)$  (~ 0.75 *е*Å<sup>-3</sup>) [168], тогда как для связей с карбонильными группами оно превышает 0.90 е Å<sup>-3</sup>, что говорит об увеличении прочности взаимодействий в том же ряду. Приближенно оценить степень ковалентности координационных связей можно с помощью атомных поверхностей Хиршфельда, что было продемонстрировано на примере неорганических солей [100], комплексов меди [104,153] и цинка [183]. На рис. атомные поверхности Хиршфельда 15. b показаны для металловкомплексообразователей, согласно которым связи Cu-P и Cu-H являются ковалентными (им отвечает плоская межатомная поверхность), тогда как поверхность связей между медью и атомами бора значительно изогнута. Поверхность Хиршфельда иона кобальта образована десятью межатомными гранями, причем связи Со-С имеют более ковалентный характер, чем связи Со-В, т.к. первым отвечают плоские, а вторым – заметно неплоские поверхности. Общая грань между катионами металла отсутствует.



**Рисунок 15.** Атомные домены кобальта(II) и меди(I) в структуре [{PPh<sub>3</sub>Cu}Cobdc] [173], ограниченные (**a**) поверхностью нулевого потока, (**b**) поверхностью Хиршфельда и (**c**) полиэдром ВД. На поверхность Хиршфельда нанесена ее кривизна в диапазоне от -1.4 (плоская; красная) до -0.3 (сферическая; синяя).

Дополнительно был проведен топологический анализ функции ELI-D, как моносинаптических, который выявил 138 неядерных бассейнов, отвечающих электронам валентной оболочки, так и полисинаптическим, соответствующих различным химическим Количественные связям. дескрипторы параметров функции ELI-D полисинаптических бассейнов, вклад в заселенность которых образован с участием валентных электронов металла, приведены в табл. 12. Согласно полученным данным, все бассейны с участием катиона кобальта являются не двухцентровыми, а полицентровыми Со-С-С, Со-С-В, Со-В-В-В или Со-Си-В-В-В (табл. 12, рис. 16). Их заселенности (ELI<sub>pop</sub>) увеличиваются от Со-С-С к Со-В-В-В в соответствии с увеличением степени делокализации полиэдрического аниона. Большие значения ΔELI отвечают ненаправленным ионным связям, т.е. степень ионности взаимодействий также увеличивается в этом ряду. Сравнение значений заселенности бассейнов на связях С-В and В-В вовлеченных и невовлеченных во взаимодействие с катионом кобальта показывает, что первым из них отвечает уменьшение заселенности бассейнов.

 Таблица 12.
 Средние
 значения
 дескрипторов
 ELI-D

 полисинаптических
 бассейнов,
 образованных
 с
 участием
 катиона

 кобальта.<sup>[a]</sup>
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с
 с</

Взаимодействующие	Вклад, %	V <sub>ELI</sub> ,	ELI <sub>pop</sub> ,	ELI-	ΔELI,
атомы		Å	e	$D_{max}, \gamma$	Å
Co3, C1, C2	4.0, 47.6, 48.4	2.08	1.53	1.58	0.098
Co3, C1', C2'	4.1, 47.5, 48.4	2.10	1.54	1.59	0.104
Co3, C1, B4	11.8, 78.0, 9.2	3.50	1.92	1.62	0.162
Co3, C2, B7	10.7, 78.6, 9.7	3.42	1.89	1.61	0.145
Co3, C1', B4'	10.4, 77.6, 11.0	3.56	1.95	1.62	0.192
Co3, C2', B7'	11.4, 78.5, 9.1	3.45	1.90	1.62	0.160
Co3, Cu1, B7, B8,	10.7, 0.7, 35.2, 36.0,	6.05	2.01	1 50	0.260
B12	17.4	0.93	2.91	1.38	0.200
Co3, Cu1, B4, B8, B9	12.1, 0.6, 35.1, 35.8,	7.07	2.92	1.58	0.222
Co3, B7', B8', B12'	14.2. 33.7. 39.2. 12.9	6.34	2.54	1.59	0.222
Co3, Cu1, B4', B8',	13.0, 8.4, 39.8, 32.0,		1.00		0.004
B9'	6.8	4.35	1.93	1.52	0.204
Cu1, P1	41.3, 56.2	15.39	2.50	1.76	0.333
Cu1, H8B, B8	11.0, 75.9, 12.9	11.4	2.15	6.09	-
Cu1, H8B', B8'	8.0, 80.2, 11.8	11.8	2.10	6.98	-
Cu1, H4B', B4'	5.0, 81.6, 12.4	11.8	2.09	7.56	-
av. H, B	84.6, 15.4	13.85	2.03	9.18	-
av. H, C	65.0, 35.0	9.78	2.14	6.28	-

[а]  $V_{ELI}$  — объем атомного бассейна,  $ELI_{pop}$  — его заселенность,  $ELI-D_{max}$  — значение аттрактора ELI-D,  $\Delta ELI$  — длина перпендикуляра из аттрактора бассейна к межатомному расстоянию.

Наименьшее значение ELI<sub>рор</sub> отвечает связи B4'–B8', которая участвует во образовании многоцентрового взаимодействия Co3–Cu1–B4'–B8'–B9' (рис. 16, d), которое характеризуется существенным вкладом в заселенность от обоих катионов металла. Делокализация электронной плотности по атомам *нидо*-карборана проявляет себя значительным (до 17 %) вкладом в образование связей Co–B от атомов бора из пятичленного B<sub>5</sub> цикла, тогда как вклад катионов кобальта в связи Co–C–C, Co–C–B и Co–B–B–B составляет всего 4.1, 11.4 и 14.0 %. Иными словами, хотя Cp, Cp\* и дикарболлид являются изолобальными лигандами, природа связей в них существенно разная. Например, для цинкоценов были обнаружены лишь дисинаптические бассейны Zn–C со значительным (> 17 % от общей заселенности ELI<sub>рор</sub>) вкладом в заселенность от катионов металла [183]. Единственный дисинаптический бассейн с участием катионов металла отвечает связи Си–Р. Характеристики этой связи (ELI<sub>pop</sub> = 2.50 *e*,  $\Delta$ ELI = 0.333 *Å*) типичны для парных взаимодействий, например для цинкоценов значение ELI<sub>pop</sub> на связях Zn–C(Et) изменялось от 2.25 до 2.35 *e*. Остальные связи с участием катиона меди также многоцентровые, а именно: три трехцентровых взаимодействия B–H...Cu. Координация связей B–H атомом меди не влияет на значение ELI<sub>pop</sub>, хотя размер бассейна уменьшается (табл. 12).



**Рисунок 16.** Бассейны ELI-D для многоцентровых бассейнов (**a**) Co–C– C, (**b**) Co–C–B, (**c**) Co–B–B–B, и (**d**) Cu–Co–B–B–B.

Сравнительный анализ атомных доменов, ограниченных поверхностью нулевого потока и атомным полиэдром ВД для атомов металлов в структуре [{PPh<sub>3</sub>Cu}Cobdc] [173] показал, что всем KT(3, -1) отвечают прямые взаимодействия с существенно ненулевыми значениями телесного угла, а непрямые взаимодействия являются несвязывающими (табл. 13). Обнаружена общая грань ПВД между катионами металлов с r(Cu1...Co3) = 2.888 Å и  $\Omega$  = 1.2 %. Для любого из методов расчетов KЧ(Co3) = 10, тогда как в рамках расчетов по алгоритмам «пересекающихся сфер» и «сферических доменов» координационный полиэдр иона меди(II) – CuB<sub>2</sub>P, тогда как расчет KЧ с помощью алгоритма «межатомных расстояний» приводит к

координационному полиэдру состава CuH<sub>3</sub>B<sub>3</sub>PCo, который содержит все атомы, обнаруженные для многоцентровых взаимодействий с участием атомов меди методом ELI-D.

 Таблица 13.
 Характеристики ПВД катионов металлов в структуре

 [{PPh<sub>3</sub>Cu}Cobdc] [173].

Связь	r(M-X), Å	Ω, %	Связь	r(M-X), Å	$\Omega,\%$
Co3–C2	2.045	9.2	Cu1H7	1.714	21.6
Co3–C3	2.047	9.0	Cu1H14	1.925	17.5
Co3–C2'	2.050	9.3	Cu1H18	2.015	16.5
Co3–C1'	2.054	9.3	Cu1–B10	2.227	5.2
Со3–В7'	2.096	9.8	Cu1–P1	2.227	17.4
Co3–B4	2.107	9.8	#Cu1B5	2.313	3.8
Со3–В7	2.112	9.4	Cu1–B14	2.323	3.7
Co3–B4'	2.115	9.3	Cu1Co3	2.888	1.2
Со3–В8	2.126	9.6	#Cu1H15	3.042	3.2
Со3–В8'	2.138	9.6	#Cu1B15	3.138	0.1
#Co3H1C	2.552	1.5	Cu1H32	3.150	2.8
#Co3H2C	2.571	1.2	#Cu1B4	3.192	0.1
#Co3H2	2.622	0.6	Cu1H37	3.210	4.0
#Co3H1	2.623	0.8	#Cu1H27	3.214	1.2
#Co3H7B	2.782	0.3	#Cu1C5	3.222	0.5
#Со3Н6	2.807	0.06	#Cu1H6	3.337	0.4
#Co3H3	2.826	0.1	#Cu1H19	3.371	0.7
#Co3H4B	2.841	0.01			
#Co3H7	2.873	0.06			
Co3Cu1	2.888	1.2			

### 2.1.4. Многоцентровые взаимодействия

В качестве еще одного примера комплекса с многоцентровыми взаимодействиями (CuHB) приведем димер состава {Cu<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]} [104], в котором катионы меди(I) реализуют разные типы координации (рис. 17). Помимо бидентатно-хелатных молекул 2,2'-бипиридина, ионы меди координируют декаборат-анион через ребро или грань с образованием многоцентровых связей (тип координации (1-2, 6-7-10) или (1-2, 8-9-10),

согласно [184]). Теоретическое распределение функции электронной плотности в данной молекуле было получено как для газовой фазы, так и в кристалле с помощью теории функционала плотности. В отличие от предыдущего соединения, геометрия данной молекулы в газовой фазе заметно отличается от экспериментальной в области координационных связей (табл. 14): длины координационных связей Си–В и Си–N выравнены (2.126 – 2.184 и 2.051 – 2.077 Å), и дианион координирован через атомы двух граней.

Таблица 14.Некоторыепараметрыфункции $\rho(\mathbf{r})$ длявнутримолекулярных связей в структуре { $Cu_2(bipy)_2[B_{10}H_{10}]$ }[104].<sup>a</sup>

Связь	r, Å	Ω, %	d1, Å	d <sub>2</sub> , Å	ρ( <b>r</b> ),	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}),$	$V^{e}(\mathbf{r}),$	h <sup>e</sup> ( <b>r</b> ),	Ebcp
					e Å-3	e Å-5	a.u.	a.u.	
Cu1–N1	2.023	20.6	0.994	1.029	0.61	8.45	-0.13	-0.02	0.09
	2.025		0.989	1.062	0.52	8.38	-0.12	-0.01	0.05
Cu1–N2	2.051	19.0	1.006	1.044	0.57	7.89	-0.12	-0.02	0.12
	2.077		1.001	1.076	0.52	8.32	-0.12	-0.01	0.05
Cu1–B1	2.186	6.7	1.199	1.130	0.47	3.16	-0.08	-0.02	8.12
	2.146		1.087	1.300	0.48	3.33	-0.08	-0.02	0.72
Cu2–N3	2.064	19.6	1.015	1.048	0.56	7.82	-0.12	-0.02	0.04
	2.074		1.000	1.074	0.49	7.75	-0.11	-0.01	0.05
Cu2–N4	2.006	19.6	0.986	1.018	0.63	9.02	-0.14	-0.02	0.19
	2.051		0.990	1.062	0.49	7.80	-0.11	-0.01	0.05
Cu2–H6 ( <i>cry</i> ) <sup>b</sup>	1.71	24.8	0.716	1.038	0.59	5.13	-0.12	-0.03	1.71
Cu2–B10 (gas)			1.087	1.339	0.48	3.36	-0.08	-0.02	1.24
$Av. B_a - B_e$	1.733		0.864	0.861	0.86	-3.46	-0.17	-0.10	1.69
	1.718		0.862	0.875	0.86	-3.43	-0.12	-0.09	2.01
Av. $B_{e1}$ - $B_{e2}$	1.838		0.905	0.899	0.77	-2.65	-0.14	-0.09	2.09
	1.838		0.917	0.907	0.76	-2.61	-0.10	-0.06	2.28
А . В–НН–С			1.226	1.116	0.05	0.48	-0.003	0.001	0.26
			1.253	1.107	0.05	0.46	-0.003	0.001	0.22
А . С–НН–С			1.090	1.090	0.08	1.05	-0.01	0.002	2.02
			1.208	1.209	0.07	0.94	-0.01	0.001	0.93

<sup>a</sup> Обозначения совпадают с таковыми для табл. 4.  $\varepsilon_{bcp}$  – эллиптичность связи [ $\varepsilon_{rcp} = \lambda_1/\lambda_2 - 1$ ;  $\lambda_1 > \lambda_2$ ]; av. – число усредненных значений. Приведены два значения для расчетов методом PBE/545 эВ (модель *cry* model) и PBE0/6-311G(d,p) (модель *gas*). <sup>b</sup> Для моделей *cry* и *gas* взаимодействия Cu2...анион реализуются через связи Cu2–H6 и Cu2–B10.



**Рисунок 17.** Общий вид молекулы  $\{Cu_2(bipy)_2[B_{10}H_{10}]\}$  [104] в представлении атомов тепловыми эллипсоидами (**a**), молекулярный граф (**b**) и граф в поле вириала (**c**).

Как видно из рис. 17 b,с, молекулярный граф и граф в поле вириала для данной молекулы в газовой фазе не гомеоморфны, что служит признаком системы, близкой к точке бифуркации [185]. В данном случае разница в образовании критических точек наблюдается как в области координационных связей, так и в области экваториальных связей В–В (вместо трехчленных наблюдается образование четырехчленных циклов В<sub>e1</sub>–B<sub>a</sub>–B<sub>e1</sub>–B<sub>e2</sub>). Значения  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  и эллиптичности  $\varepsilon$  в КТ(3, –1) связей В<sub>a</sub>–B<sub>e</sub> и B<sub>e</sub>–B<sub>e</sub> типичны для полиэдрических боранов [31]. Все координационные связи относятся ко взаимодействиям промежуточного типа. Исходя из величин  $\rho(\mathbf{r})$  в КТ(3, –1), отвечающих связям Сu–H в комплексах [{PPh<sub>3</sub>Cu}Cobdc] [173] и {Cu<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]} [104] (0.28 – 0.48 *e*Å<sup>-3</sup> и 0.59 *e*Å<sup>-3</sup>), многоцентровые взаимодействия катиона Cu<sup>+</sup> с анионом Cobdc<sup>-</sup> должны быть слабее, чем с B<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup>.

Как и в случае [{PPh<sub>3</sub>Cu}Cobdc], дополнительный анализ многоцентровых взаимодействий можно провести с помощью функции ELI-D, результаты которого приведены в табл. 15 и на рис. 18. Рис. 18 наглядно демонстрирует разницу между ковалентными (в bipy) и делокализованными (в  $B_{10}H_{10}^{2-}$ ) связями. Тот факт, что максимумы последних расположены в области «разрежения» электронной плотности между тремя гранями, хорошо согласуется с тем, что большинство бассейнов ELI-D в дианионе являются

Двухцентровых бассейнов Cu–B было многоцентровыми. также не обнаружено, все связи между катионами И дианионом являются многоцентровыми с незначительным вкладом электронной плотности от ионов меди(II). Значения дескрипторов бассейнов ELI-D для связей B-H...Cu в комплексах  $\{Cu_2(bipy)_2[B_{10}H_{10}]\}$  и  $[\{PPh_3Cu\}Cobdc]$  близки и соответствуют относительно слабым ковалентным полярным связям.

**Таблица 15.** Дескрипторы ELI-D некоторых взаимодействий в структуре  $\{Cu_2(bipy)_2[B_{10}H_{10}]\}$  [104].

Бассейн	Взаимодействующ	Вклад атомов, %	Vol,	ELI <sub>pop</sub> ,	E <sub>max</sub> ,	ΔELI,
	ие атомы		Å	e	γ	Å
B8-B10	B8, B10	45.3, 54.7	1.34	0.66	1.53	0.50
B1-B4	B1, B4	54.8, 45.2	1.49	0.72	1.53	0.44
B2-B6	B2, B6	48.5, 51.5	1.98	0.86	1.49	0.12
B4-B7	B4, B7, B8	39.9, 55.7, 4.4	1.99	0.85	1.49	0.13
B5-B8	B4, B5, B8	6.6, 53.9, 39.4,	2.10	0.87	1.50	0.13
B4-B8	B4, B8	49.5, 50.3	2.19	0.89	1.51	0.16
B3-B7	Cu2, B3, B4, B7	1.7, 40.4, 8.7, 49.1	2.99	1.15	1.52	0.15
B5-B9	Cu1, B5, B9, B8	1.5, 49.0, 40.5, 8.9	3.03	1.16	1.52	0.15
B2-B9	Cu1, B2, B5,B6, B9	6.6, 48.3, 9.6, 3.6, 31.7	3.54	1.46	1.51	0.15
B3-B6	Cu2, B2, B3, B6, B7	6.3, 5.3, 30.9, 48.4, 8.9	3.62	1.49	1.51	0.15
B1-B3	B1, B3, B4	38.7, 42.0, 19.3	4.10	1.55	1.54	0.34
B9-B10	B8, B9, B10	19.2, 42.1, 38.7,	4.12	1.55	1.53	0.33
B1-B3	Cu1, B1, B2, B3	6.5, 33.2, 41.4, 19.0	4.90	1.83	1.53	1.15
B9-B10	Cu2, B6, B9, B10	6.8, 42.0, 19.3, 31.9	4.92	1.83	1.53	1.18
B1-B4	Cu1,B1,B4, B5	5.9, 35.5, 19.4, 39.1	5.23	1.94	1.53	1.19
B8-B10	Cu2, B7, B8, B10	5.4, 38.2, 19.9, 36.5	5.39	2.01	1.53	1.20
H7	Cu2, B7, H7	4.7, 12.5, 82.2	13.80	2.07	7.61	
H5	Cu1, B5, H5	6.2, 12.2, 81.2	14.01	2.07	7.46	
H6	Cu2, B6, H6	6.2, 12.2, 81.2	14.02	2.07	7.29	
H2	Cu1, B2, H2	5.9, 12.4, 81.4	14.12	2.07	7.46	
H1	Cu1, B1, H1	4.6, 14.5, 80.0	14.79	2.10	7.78	
H10	Cu2, B10, H10	4.5, 14.4, 80.3	14.97	2.10	7.83	



**Рисунок 18.** Изоповерхности ELI-D в изолированной молекуле  $\{Cu_2(bipy)_2[B_{10}H_{10}]\}$  [104], проведенные через  $\gamma_D(r) = 1.4$  (a, c),  $\gamma_D(r) = 1.3$  (b),  $\gamma_D(r) = 1.45$  (d).

Как и в комплексе [{PPh<sub>3</sub>Cu}Cobdc], из трех алгоритмов определения координационных чисел в СМСКВ, единственным методом, в рамках которого связь Cu–H считается ковалентной, а координационные полиэдры ионов меди(II) описываются как Cu1HB<sub>3</sub>N<sub>2</sub> и Cu2HB<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, является алгоритм межатомных расстояний (Ranges), который, однако, не учитывает тот факт, что связь Cu2–B6 является непрямой.

Интересный подход для визуализации многоцентровых взаимодействий предлагает анализ кривизны поверхностей Хиршфельда атомов меди, показанный на рис. 19. Атомные поверхности Хиршфельда для обоих атомов меди не являются сферическими. Красные участки, отвечающие прочным взаимодействиям, Cu–N, отвечают только связям тогда как все взаимодействия между катионами и анионом в той или иной степени ионные, что выражается в заметной кривизне межатомной поверхности. Атом Cul образует три относительно уплощенных поверхности при взаимодействии с анионом, наименее плоская из которых отвечает взаимодействию Cu1–B1, а атом Cu2 – только две таких грани. Межатомные поверхности заметно искривлены в направлении связей Cu–B (зеленые и синие участки). Более уплощенная поверхность расположена в направлении связей В–Н или атомов водорода.



**Рисунок 19.** Кривизна поверхности Хиршфельда атомов Cu1 (A) и Cu2 (B) в диапазоне от–1.4 (плоская; красная) до –0.3 (сферическая; синяя).

# 2.1.5. Межмолекулярные взаимодействия атомовкомплексообразователей с низкими координационными числами

Выше нами были рассмотрены несколько примеров, в которых атомы водорода принимают участие в образовании связывающих взаимодействий с ионами металла. Среди них – многоцентровые взаимодействия (СиНВ), которым отвечают наличие KT(3, -1) в рамках теории AM и  $\Omega >> 10\%$  и контакты атома водорода со щелочными металлами в структурах Cs[(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(n- $C_{3}H_{7}COO)_{4}(OH)(H_{2}O)$  $K_2(L-Trp)_2(H_2O),$ И В которых агостическим взаимодействиям отвечают прямые грани ПВД с Ω > 7%. В качестве еще одного примера сравнительного анализа двух моделей, позволяющего выявить агостические контакты, приведем комплекс бис(µ2-2-(диметиламино)) этоксо-N,O,O)-ди(фенолято-O)-диолова(II), [Sn<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OPh)<sub>2</sub>] [186], в котором катион металла имеет выраженную неподеленную электронную пару. Особенности внутри- и межмолекулярного строения для данного соединения были изучены с помощью прецизионного рентгеноструктурного эксперимента и периодических расчетов методом AM05.

### 2.1.5.1. [Sn<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OPh)<sub>2</sub>]

Молекулярное строение комплекса представлено на рис. 20, характеристики координационной сферы ионов металла приведены в табл. 16.



**Рисунок 20.** Молекулярное строение [Sn<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OPh)<sub>2</sub>] [186] в представлении атомов тепловыми эллипсоидами (p = 50 %). Подписаны атомы независимой части кристаллической ячейки.

Область пространства, отвечающая неподеленной электронной паре в кристалле, была выявлена с помощью функции ELF и показана на рис. 21. Данная функция позволяет установить область пространства, в которой наиболее вероятно нахождение спаренных электронов [187]. Действительно, на картах ELF в области катионов олова(II) наблюдается концентрация плотности валентных электронов, которую нельзя соотнести с образованием координационных связей. Данная область пространства направлена в «пустое» пространство, не занятое связями Sn–O и Sn–N, но направленное в кристалле к метильным и фенильным группам соседних молекул (табл. 16). Наличие кристаллического поля приводит к значительной асимметрии неподеленной электронной пары.

**Таблица 16.** Характеристики координационных связей и невалентных взаимодействий катиона олова(II) в структуре [Sn<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OPh)<sub>2</sub>].<sup>a</sup>

Атом	Характо и окруж	еристик кения <sup>‡</sup>	1				1.8/	
окруже	Тип	Связе	d(A-	$\Omega(A - M)$	$\rho(\mathbf{r}),$	$V^2\rho(\mathbf{r}),$	$h'(\mathbf{r}),$	$V^{e}(\mathbf{r}),$
ния Ү†	КТ	вый	Y), A	Y), %	e·A <sup>−5</sup>	e·A <sup>−</sup>	e·A <sup>s</sup>	a.u.
		путь						
02	(3, -1)	+	2.089	19.22	0.64	6.54	-0.23	-0.14
					0.71	8.93	-0.25	-0.17
01	(3, -1)	+	2.118	16.25	0.52	7.00	-0.11	-0.11
					0.68	8.48	-0.23	-0.16
01 <sup>i</sup>	(3, -1)	+	2.245	15.20	0.45	3.93	-0.12	-0.08
					0.52	6.75	-0.11	-0.10
N1	(3, -1)	+	2.472	11.64	0.28	2.63	-0.03	-0.04
					0.38	2.89	-0.10	-0.06
#H4B	(3, +1)		3.223	3.55				
#H2A	(3, +1)		3.244	0.09				
#H1A <sup>i</sup>	-		3.251	3.23				
#C3	(3, -1)		3.318	0.00				
H8 <sup>ii</sup>	(3, -1)	+	3.330	9.17	0.03	0.36	0.01	-0.002
					0.05	0.31	< 0.01	-0.003
#H4C	(3, +1)		3.350	2.74				
#H4B	(3, +1)		3.387	0.01				
#H3A	-		3.399	2.50				
H3B <sup>iii</sup>	(3, -1)	+	3.463	6.73	0.03	0.28	< 0.01	-0.003
					-	-	-	-
H10 <sup>i</sup>	-		3.536	3.47				
C10 <sup>i</sup>	(3, -1)	+	3.633	2.04	0.05	0.38	< 0.01	-0.003
					0.04	0.33	< 0.01	-0.002
#H6	-		3.714	0.77				
#H9 <sup>ii</sup>	(3, +1)		3.721	0.16				
H6 <sup>iv</sup>	(3, +1)		4.018	2.71				
#C9 <sup>i</sup>	-		4.140	0.28				
#H9 <sup>i</sup>	-		4.370	0.09				
#H7 <sup>iv</sup>	(3, -1)		4.381	0.16				

<sup>a</sup> Обозначения приведены в табл. 4. Коды симметрии: (i) -x, 2-y, -z; (ii) -x+1/2, y-1/2, z; (iii) x, -y+3/2, z+1/2; (iv) x-1/2, -y+3/2, -z. Для обнаруженных KT(3, -1) дескрипторы функции  $\rho(\mathbf{r})$  приведены в следующем порядке: экспериментальное значение, затем теоретическое.



**Рисунок 21.** НЭП на катионе олова, визуализированная как изоповерхность функции ELF, построенная при η = 0.85.

Топологический анализ функции  $\rho(\mathbf{r})$  подтвердил образование KT(3, -1)для четырех координационных связей (табл. 16), а также образование C10 внутримолекулярного контакта c атомом И агостических межмолекулярных взаимодействий с атомами Н8 и Н3В в кристалле в области отвечающей НЭП. В пространства, наличию отличие OT низкокоординационных соединений кремния и германия, для которых наблюдается не более одного межмолекулярного взаимодействия с Ω > 5% и Т...A-D > 110° (A = Si, Ge, Sn; D = нуклеофил) [188], в данном соединении помимо взаимодействия Sn...C с Ω = 2% обнаружены два нековалентных взаимодействия с существенно ненулевыми телесными углами. Так, для взаимодействий H8<sup>ii</sup>...Sn1-O1<sup>i</sup> и H3B<sup>iii</sup>...Sn1-N1 (коды симметрии: (i) -х, 2-у, -z; (ii) -x+1/2, y-1/2, z; (iii) x, -y+3/2, z+1/2) соответствующие значения  $\Omega$ составляют 9.2 и 6.7 %, а угол Н...Sn-D = 175 и 131°.

### 2.1.5.2. [Ag(NH<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>]

Кристаллы, содержащие комплексы низкоординированных d<sup>10</sup>металлов, являются примером соединений, в которых кристаллическое окружение атома металла позволяет изучить особенности различных слабых взаимодействий с атомом металла, включая агостические. Комплекс [Ag(NH<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>] [189] содержит катион серебра(I) в линейном окружении двумя молекулами аммиака (рис. 22), вокруг которого расположены три

аниона. Анализ теоретической электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  в рамках теории AM позволил выявить пять контактов Ag...Cl, характеристики которых приведены в табл. 17. В отличие от координационных связей, которые относятся ко взаимодействиям промежуточного типа в рамках теории AM, пять взаимодействий Ag...Cl являются взаимодействиями закрытых оболочек. При этом в рамках стереоатомной модели и те, и другие являются прямыми взаимодействиями с ненулевыми телесными углами ( $\Omega > 5\%$ ), тогда как остальные атомы, которые имеют общие грани полиэдра BД с атомом серебра, образуют либо непрямые взаимодействия, либо контакты с телесными углами  $\Omega < 5\%$ .



**Рисунок 22.** (a) Независимая часть кристаллической ячейки соли  $[Ag(NH_3)]_2[B_{10}Cl_{10}]$  [189] в представлении атомов тепловыми эллипсоидами; (b) ближайшее окружение катиона серебра(I) (черным и красным показаны межатомные расстояния (Å) и углы (°)).

**Таблица 17.** Особенности теоретической функции  $\rho(\mathbf{r})$  для окружения ионов серебра(I) в [Ag(NH<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>] [189].<sup>a</sup>

Bond	d(A–Z)	$\Omega(A-Z)$	ρ( <b>r</b> )	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$	$V^{e}(\mathbf{r})$	$h_e(\mathbf{r})$	Есв	Av
av. Ag–N	2.128(3) - 2.140(3)	14.6 - 14.7	0.64	8.37	-0.145	-0.028	45.5	2
<i>av.</i> #AgH	2.578(3) - 2.590(3)	3.9 - 5.8						6
av. AgCl	3.257(3) - 3.464(3)	6.7 – 9.0	0.07	0.68	-5.320	0.8	1.6	5
<i>av.</i> #AgB	4.104(3) - 4.548(3)	0.01 - 0.3						5
<i>av.</i> #AgCl	4.187(3) - 4.229(3)	0.3 – 0.6						2
Ag1H1	4.310(3)	0.6						1
Ag1 – B1	4.411(3)	0.1						1

Таким образом, было показано, что стереоатомная модель может быть использована для поиска связей металл...металл И агостических взаимодействий, определения координационного числа атомовкомплексообразователей, включая π-комплексы И многоцентровые взаимодействия, а атомные поверхности Хиршфельда могут применяться для сравнительного анализа степени ионности таких связей и разделения многоцентровых (МНВ) и двухцентровых М-H(В) связей. Для поиска многоцентровых взаимодействий наилучшим из алгоритмов, реализованных в программе ToposPro, оказался анализ межатомных расстояний, тогда как в остальных случаях – алгоритм «сферических секторов».

#### 2.2. Кристаллохимический анализ невалентных взаимодействий

#### 2.2.1. Кристаллохимический анализ водородных связей

Наличие в структуре некоторых из рассмотренных в предыдущем разделе соединений координированных и некоординированных молекул воды, метанола, а также других доноров и акцепторов водородных связей позволяет оценить точность качественной оценки наличия или отсутствия таковых с помощью различных методов кристаллохимического анализа, а также сравнить их конкуренцию с другими типами невалентных взаимодействий.

### 2.2.1.1. [Cu<sub>2</sub>(HPzOx)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>py<sub>2</sub>]

Невалентные взаимодействия в структуре  $[Cu_2(HPzOx)_2Cl_2py_2]$  [153] были изучены с помощью трех методов. Помимо теории AM и стереоатомной модели, был проанализирован вклад различных типов межмолекулярных взаимодействий в молекулярную поверхность Хиршфельда. Теория AM подтвердила образование водородных связей C–H...Z (Z = O, N, Cl), C–H... $\pi$  и C–H...H–C взаимодействий,  $\pi$ -стекинга и взаимодействия N...O (табл. 18, рис. 23).

**Таблица 18.** Некоторые параметры межмолекулярных взаимодействий, обнаруженных в структуре [Cu<sub>2</sub>(HPzOx)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>py<sub>2</sub>] в рамках теории AM.<sup>a</sup>

Связь	r(A-Z) Å	Ω(A–Z), %	$\begin{array}{lll} \rho({f r}) & \times \\ 10^3 & , \\ e \ { m \AA}^{-3} & \end{array}$	$\nabla^2_5 \rho(\mathbf{r}), e \text{ Å}^-$	$V^{e}(\mathbf{r}) \times 10^{3}$ , a.u.	$ \begin{array}{l} h^{e}(\mathbf{r}) \\ \times \\ 10^{3}, \\ a.u. \end{array} $	Е <sub>св</sub> , ккал/моль	Е <sub>tot</sub> , ккал/моль
С-НН-С	2.368 - 3.207	9.1 - 11.9	0.4 - 5	0.002 - 0.025	1.8 - 2.8	0.2 - 2	0.6 - 0.9	11.6
С-НС(π)	2.896 - 3.203	2.1 - 6.1	2 - 4	0.009 - 0.024	0.6 - 2.5	1 - 2	0.2 - 1.3	8.1
C-HCl	2.786 - 3.255	4.7 - 11.2	3 - 6	0.012- 0.024	1.0 - 3.1	1	0.4 - 1.1	14.4
С-НО	2.578 - 2.625	10.7 - 11.6	7 - 8	0.030 - 0.034	4.0 - 4.7	2	1.0 - 1.0	8.2
C-HN	3.008	5.7	3	0.014	1.6	1	0.5	2.0
CC (π π)	3.499 - 3.754	1.0 - 3.1	1 - 5	0.005 - 0.014	1.5 - 1.9	0.3 - 1	0.5 - 0.6	5.8
NO	3.680	2.5	3	0.011	1.2	1	0.4	1.6

<sup>а</sup> Обозначения приведены в табл. 4.



Рисунок 23. Парциальный вклад (в %) различных типов межмолекулярных взаимодействий в общую молекулярную поверхность Хиршфельда (синий), площадь ПВД (бордовый) и в энергию кристаллической решетки (зеленый).

Все три подхода согласуются в том, что основными типами межмолекулярных взаимодействий являются взаимодействия С–Н...π и С– Н....Н–С, а также водородные связи С–Н...Сl и С–Н...О (рис. 23), на которые приходится не менее 5 % молекулярной поверхности. Помимо них, некоторая

доля молекулярной поверхности приходится на контакты N...C, N...N, О...C, Cu...O и Cu...H, для которых KT(3, –1) не были обнаружены (табл. 18, рис. 23). При этом, за исключением контактов Cu...O, и стереоатомная модель, и поверхности Хиршфельда хорошо согласуются друг с другом в том, какие типы связывающих взаимодействий и несвязывающих контактов формируют молекулярную поверхность, и какая площадь молекулярной поверхности им отвечает. В отличие от поверхностей Хиршфельда, в рамках стереоатомной модели можно выявить среди них вынужденные контакты (непрямые соседи и контакты с низкими значениями телесного угла) и с высокой вероятностью – связывающие взаимодействия. Так, KT(3, –1) наблюдаются для большинства взаимодействий с  $\Omega > 10$  % (особенно – для взаимодействий C–H...O и C– H...H–C, табл. 18), а для связей С–H...Cl критическое значение  $\Omega_k > 5$ %. К сожалению, связывающим взаимодействиям С–H...C( $\pi$ ), С–H...N и  $\pi$  ...  $\pi$ отвечают значения  $\Omega << 10$  %, поэтому они не могут быть на основании этой величины отделены от аналогичных несвязывающих взаимодействий.

### 2.2.1.2. (H<sub>2</sub>ppz)(Hppz)<sub>2</sub>[Mo(CN)<sub>8</sub>]

Химический состав соли  $(H_2ppz)(Hppz)_2[Mo(CN)_8]$  [155] позволяет предположить возможность образования в ее структуре большого количества невалентных взаимодействий помимо водородных связей. Действительно, несмотря на значительное число формальных акцепторов атомов водорода, в структуре можно выделить ассоциат, в котором дикатион и два катиона за счет очень коротких N-H...N связей (r(N...N) = 2.713(1) Å) объединяются в центросимметричный тример. Он, в свою очередь, вовлечен в образование весьма слабых водородных связей с CN группами (N...N 3.044(1) Å, N-H...N 121-171°.) Отметим также неоднозначность в определении акцепторного атома для последнего типа взаимодействий (учитывая его низкую направленность). В случае N6-H3...X взаимодействия возможна реализация не только контакта N-H...C с r(H...C) = 2.37 Å, но и N-H....Mo с r(H...Mo) = 3.07 Å. Таким образом, полный анализ невалентных взаимодействий возможен только в рамках теории АМ.

Как взаимодействие N6-H3...C4, так и все N-H...N связи (за исключением N7-H5...N5, которая относится к взаимодействиям промежуточного типа) характеризуются значениями  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$  и h<sup>e</sup>( $\mathbf{r}$ ) > 0 в точках (3, –1), что позволяет отнести их к взаимодействиям закрытых оболочек. Помимо прочных водородных связей, в рамках теории AM было обнаружено 34 слабых взаимодействия (C-H...N, N-H...C, C-H...C, N...N или C-H...H-C типа), также являющихся взаимодействиями закрытых оболочек. Интересно отметить, что контакты C-H...H-C являются примером катион-катионного взаимодействия, поскольку они объединяют положительно заряженные атомы двух катионов. В табл. 19 приведены дескрипторы водородных связей в данном соединении.

 Таблица 19.
 Топологические параметры водородных связей в структуре

 (H<sub>2</sub>ppz)(Hppz)<sub>2</sub>[Mo(CN)<sub>8</sub>].<sup>a</sup>

$D-HA^{6}$	d(HZ),	<b>d</b> <sub>1</sub>	<(DHA),	ρ( <b>r</b> ),	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}),$	$V^{e}(\mathbf{r}),$	h <sup>e</sup> ( <b>r</b> ),	Есв,	Ω(H–A) /
	Å	$/d_2$	0	e Å-3	e Å-5	a.e.	a.e.	ккал/моль	$\Omega(DA),^{B}$
									%
N5–H1…N3 <sup>i</sup>	3.044(1)	0.62	144	0.07	1.27	-0.01	0.003	-2.31	16.9 / 11.6
N6–H2…N2 <sup>ii</sup>	2.820(1)	0.66	165	0.21	3.58	-0.03	0.004	-9.44	21.8 / 12.9
N6–H3…C4 <sup>iii</sup>	3.256(1)	0.64	146	0.05	0.81	-0.004	0.002	-1.35	10.1 / 4.8
N7–H4…N4	2.888(1)	0.61	121	0.10	1.55	-0.01	0.003	-3.24	15.4 / 12.0
N7–H5…N5 <sup>iv</sup>	2.713(1)	0.66	171	0.42	4.73	-0.07	-0.01	-22.43	19.4 / 15.6

<sup>а</sup> Обозначения приведены в табл. 4. <sup>6</sup> Коды симметрии (i): x+1/2,y+1/2,z; (ii): x, y+1, z; (iii): -x, -y+1, -z; (iv): -x+1/2,y-1/2,-z+1/2. <sup>в</sup> Приведены величины телесных углов, отвечающих грани полиэдра ВД, общей для атомов Н и А ( $\Omega$ (H–A)) или, без учета атомов водорода, D и А ( $\Omega$ (D...A)).

В рамках стереоатомной модели строения вещества все пять обнаруженных водородных связей характеризуются  $\Omega(H...A) > 10\%$  (табл. 19). Установлено, что для 137 "непрямых" взаимодействий А...#Z лишь одному (N1...#H3) отвечает наличие точки (3, -1) и соответствующего связевого пути. На линии 93 "прямых" взаимодействий А...Z можно наблюдать как отсутствие критических точек, так и наличие точек (3, +3), (3, +1) и (3, -1) (соответственно, 35, 3, 21 и 34 случая). Проверка возможности идентификации слабых межмолекулярных взаимодействий на основании только

геометрических критериев показала, что, если критерием присутствия взаимодействия А... И считать наличие для пары атомов общей основной грани полиэдра ВД с  $\Omega > 10\%$ , это позволит выявить более половины всех контактов (18 из 34), обнаруженных с помощью теории АМ (остальные характеризуются меньшими значениями Ω), и отнести к невалентным взаимодействиям C2...C3 внутримолекулярный контакт между цианогруппами (ложноположительный результат). Уменьшение реперного значения Ω до 5% позволит увеличить число выявленных связей до 80 % (только 7 из 34 контактов с суммарной энергией 3.4 ккал/моль характеризуются меньшими значениями  $\Omega$ ), но при этом половине основных граней полиэдра ВД с  $\Omega > 5\%$ не отвечает наличие связевой критической точки (рис. 24). Проверка зависимости реперной величины Ω от типа контакта показала, что 4 из 5 взаимодействий C-H...H-C, а также все контакты N-H...N и N-H...C, обнаруженные в рамках теории AM, характеризуются  $\Omega > 10\%$ .



Рисунок 24. Соотношение между "прямыми" контактами А...Ү с высокими телесными углами (> 5 или 10%) и наличием соответствующей KT(3, -1)невалентных взаимодействий структуре для В (H<sub>2</sub>ppz)(Hppz)<sub>2</sub>[Mo(CN)<sub>8</sub>]. Черный, темно-серый или светло-серый цвета обозначают, соответственно, ложноположительный, положительный И ложноотрицательный результаты оценки наличия связи.

### 2.2.1.3. K<sub>2</sub>(L-Trp)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)

Поскольку не только оба триптофанат-аниона, но и молекула воды являются мостиковыми между катионами калия, в целом структура K<sub>2</sub>(µ<sub>3</sub>-L-Trp-O,O',N)( $\mu_5$ -L-Trp-O,O')( $\mu_3$ -H<sub>2</sub>O) образует бесконечные слои, параллельные плоскости (001). Дополнительным фактором, стабилизирующим данные слои, являются водородные связи с участием одной из аминогрупп, молекулы воды и карбоксильных остатков. В табл. 20 приведены характеристики данных водородных связей. Все они характеризуются значениями  $\Omega > 10\%$ . Отметим, что атомы H(N) гетероциклов и трех из четырех атомов аминогрупп не участвуют в образовании водородных связей, поскольку этому препятствует их взаимное расположение, такое что слои связанных координационных полиэдров катионов с обеих сторон покрыты гидрофобными гетероциклическими фрагментами (рис. 25), так что атомы H(N) участвуют лишь в Н…Н и Н…*π* контактах.



**Рисунок 25.** Фрагмент слоев в структуре K<sub>2</sub>(L-Trp)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O) [160]. Катионы калия показаны сферами, атомы водорода не изображены.

 Таблица 20.
 Геометрические параметры водородных связей в структуре

 K<sub>2</sub>(L-Trp)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O) [160].<sup>a</sup>

D–H···A	Расстояние, Å			Угол DHA,	Ω, %	ρ( <b>r</b> ), a.u.	$ abla^2  ho(m{r}) $ , a.u.	Е <sub>св</sub> , ккал/
	D–H	HA	DA	град				моль
O5−H5A…N1 <sup>i</sup>	0.98	1.825	2.795(3)	171	16.2	0.050	0.067	-13.97
O5–H5B····O4 <sup>ii</sup>	0.98	1.823	2.770(3)	173	23.3	0.042	0.086	-11.21
N1–H1B····O3 <sup>iii</sup>	0.87	2.301	2.995(4)	137	18.5	0.016	0.066	-3.63

\*Коды симметрии: i 1 - x, 3/2 + y, 1 - z; ii x, 1 + y, z; iii 1 + x, y, z.

### 2.2.1.4. (H<sub>2</sub>bpe)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Известно, что прочные водородные связи способны влиять на протекание твердофазных фотоинициируемых реакций, фиксируя положение молекул в исходном состоянии и препятствуя их смещениям с целью образования продукта реакции [190]. Нами было изучено экспериментальное распределение функции  $\rho(\mathbf{r})$  в кристалле (H<sub>2</sub>bpe)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и особенности обнаруженных межмолекулярных взаимодействий, включая водородные связи [191]. После облучения монокристалла ультрафиолетом в течение 2 часов, происходит его конверсия в (H<sub>4</sub>tpcb)(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (tpcb = 1,2,3,4тетракис(пирид-4-ил)циклобутан) без существенного разрушения кристалла, что позволяет установить структуру продукта реакции методом РСА, но, к сожалению, качество кристалла не позволяет провести прецизионный эксперимент в том числе потому, что кристалл содержал одновременно исходное соединение и продукт реакции. Согласно данным <sup>1</sup>Н ЯМР спектроскопии и РСА, конверсия соединения оказалась равной 86% даже после облучения вещества в течение суток.

Для исходного соединения с помощью теории AM были обнаружены КТ(3, –1) для всех ожидаемых ковалентных и водородных связей, а также ряда других внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Характеристики невалентных взаимодействий приведены в табл. 21, соответствующие графы катион-анионных и катион-катионных взаимодействий показаны на рис. 26.

Для соли (H<sub>2</sub>bpe)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> значения  $\rho(\mathbf{r})$  и  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  в КТ(3, -1), отвечающих водородным связям, совпадают co значениями, полученными для фоточувствительных кристаллов транс-коричной кислоты и кумарин-3карбоновой кислоты, а значения  $\rho(\mathbf{r})$  и  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  в КТ(3, -1), соответствующих π...π взаимодействиям, оказались ниже [192]. Согласно полученным данным, облучения сопровождается движение ходе атомное В укорочением взаимодействия (19) С6...С6 с нарушением копланарности катионов, и исчезновением некоторых контактов С...Н, С...С и С...N. Этот факт проявляет себя исчезновением общих межатомных граней ПВД или изменению их типа с прямого на непрямое. В то же время характеристики водородных связей N-Н...О остаются практически неизменными. Все прочные и слабые водородные связи удлинены в  $(H_4 tpcb)(NO_3)_4$  по сравнению с  $(H_2 bpe)(NO_3)_2$ , тем не менее, большинство из них как и в исходном соединении характеризуются  $\Omega > 10\%$ . Иными словами, система водородных связей при облучении данного кристалла остается неизменной.



**Рисунок 26.** Молекулярный граф катион-катионных (**a**) и катионанионных (**b**) взаимодействий в структуре (H<sub>2</sub>bpe)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [191]. Некоторые критические точки цикла и клетки не изображены для упрощения. КТ связи и цикла обозначены красными и желтыми сферами. Номера КТ совпадают с таковыми в табл. 21.

## Таблица 21. Характеристики невалентных взаимодействий в кристаллах

				$(H_2 bpe)(NO_3)_2$						$(H_4 tpcb)(NO_3)_4$		
№	Атом А	Атом Ү	d, Å	ρ( <b>r</b> ), e Å- <sup>3</sup>	∇ <sup>2</sup> ρ( <b>r</b> ), e Å <sup>-5</sup>	V <sup>e</sup> (r), a.u.	Е <sub>св</sub> , ккал моль <sup>-1</sup>	Ω, %	d, Å	Ω, %		
1	H4	17.9	2.114	8.9								
		Межмој	текулярн	ные взаимодо	ействия кати	юнанион	I					
2	01	H1A <sup>a</sup>	2.263	0.049	1.2	-0.006	-1.87	14.7	2.540	12.1		
3		H2 <sup>b</sup>	2.307	0.071	1.2	-0.007	-2.18	14.3	2.403	11.9		
4		H6 <sup>b</sup>	2.479	0.037	0.7	-0.003	-1.07	11.4	2.107	12.1		
5		H6 <sup>c</sup>	2.777	0.041	0.5	-0.003	-0.95	10.9	2.314	7.0		
6		H1A <sup>d</sup>	2.829	0.035	0.5	-0.003	-0.89	7.8	2.754	9.6		
7	O2	H1	1.802	0.310	1.2	-0.038	-11.97	19.6	1.801	22.0		
8		H1A <sup>a</sup>	2.477	0.066	1.0	-0.006	-1.91	9.4	2.502	11.7		
9		O2 <sup>d</sup>	2.565	0.056	0.6	-0.004	-1.32	11.2	3.135	3.7		
10		N1 <sup>d</sup>	3.059	0.035	0.7	-0.003	-1.03	1.6	#3.252	#0.2		
11	03	H4 <sup>e</sup>	2.256	0.067	1.4	-0.009	-2.80	16.0	2.467	9.4		
12		H5 <sup>f</sup>	2.473	0.048	0.8	-0.004	-1.33	13.9	2.752	9.7		
13		H5	2.590	0.055	0.8	-0.005	-1.49	11.0	2.797	12.2		
14		C4 <sup>g</sup>	2.984	0.032	0.4	-0.002	-0.73	6.4	#3.213	#0.1		
		Межмол	екулярн	ые взаимоде	йствия кати	онкатио	Н					
15	C2	C3 <sup>f</sup>	3.332	0.033	0.3	-0.002	-0.61	3.5	#3.619	#0.8		
16		H2 <sup>h</sup>	3.557	0.016	0.2	-0.008	-2.43	2.0	3.330	2.8		
17		H1A <sup>h</sup>	3.594	0.012	0.1	-0.001	-0.19	1.9	#3.799	#0.2		
18	C4	H4 <sup>f</sup>	3.357	0.017	0.2	-0.008	-2.64	3.7	#3.691	#0.6		
19	C6	C6 <sup>i</sup>	3.310	0.026	0.3	-0.002	-0.53	2.1	1.635	15.7		
20		H6 <sup>i</sup>	3.515	0.016	0.2	-0.001	-0.26	1.8	-	-		
21	N1	C5 <sup>f</sup>	3.320	0.022	0.2	-0.001	-0.39	2.9	-	-		
22	H2	H2 <sup>j</sup>	2.824	0.021	0.3	-0.001	-0.43	8.7	3.005	5.2		
23	H5	H5 <sup>f</sup>	2.507	0.013	0.3	-0.001	-0.33	11.9	2.678	12.8		

(H<sub>2</sub>bpe)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и (H<sub>4</sub>tpcb)(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [191]. <sup>а</sup>

<sup>а</sup> Обозначения приведены в табл. 4. Связь N-H...О отмечена жирным шрифтом. Коды симметрии: a) 3/2–x, -½+y, 1/2–z; b) x, 1–y, -1/2+z; c) x, -y, -1/2+z; d) 3/2–x, ½+y, 1/2–z; e) 1–x, 1+y, 1/2–z; f) x, 1+y, z; g) 1–x, y, 1/2–z; h)x, -1+y, z; i) 1–x, 1–y, 1–z; j) 3/2–x, ½-y, 1–z.

### 2.2.1.5. Соединения, содержащие ламивудин

Большой практический интерес вызывает возможность анализа водородных связей не только в кристаллах малых молекул, но и в комплексах малых молекул с белками. К сожалению, в базе данных о строении макромолекул [193] структуры приведены без атомов водорода, поэтому даже для стандартного анализа с помощью разбиения Вороного-Дирихле в структуре изученных соединений необходимо определить их координаты. Другим возможным ограничением, которое следует учитывать при интерпретации результатов, является наличие пустот, содержание которых не было установлено (предположительно, они заняты молекулами воды). Наконец, для макромолекул и их комплексов невозможно определение распределения электронной плотности экспериментальными методами, поэтому для соединений этого ряда используют либо метод инвариомов [194– 196], либо приближенные методы QM/MM расчетов [197–199], позволяющие восстановить распределение теоретическое электронной плотности. Последний способ проводится с уточнением координат всех атомов, а значит, дает возможность также учесть конформационную гибкость молекул, поскольку при уточнении структур комплексов макромолекул лиганд, как правило, уточняется жестким телом.

Таким образом, для того чтобы оценить, возможно ли применение полиэдров Вороного-Дирихле для поиска и анализа водородных связей и других типов межмолекулярных взаимодействий в комплексах макромолекул, нами был выбран комплекс ламивудина с деоксицитидин киназой (код 2NOA), особенностью которого является наличие в независимой части ячейки двух комплексов с разным типом связывания лиганда и пептида (рис. 27, далее обозначенных как комплексы A и B). Для обоих комплексов были проведены расчеты QM/MM с оптимизацией геометрии, восстановлена теоретическая функция ρ(**r**), которая анализировалась в рамках теории Р. Бейдера. Результаты расчетов сравнивались с данными анализа разбиения Вороного-Дирихле, полученного с помощью алгоритма атомных доменов, для оптимизированных координат. Сравнение полученных результатов проводили для тетрагонального полиморфа II ламивудина, для которого удалось получить экспериментальное распределение ρ(**r**) [200].



**Рисунок 27.** (а) Конформации молекулы ламивудина в тетрагональном полиморфе и комплексах A и B. Схематическое изображение окружение молекул ламивудина в комплексах (b) A and (c) B.

На рис. 27, а изображены молекулы ламивудина в трех изученных соединениях. Как видно из представленного рисунка, их конформации близки друг к другу, за исключением конформации пятичленного цикла. Ранее Фиданза и др. [201] показали, что в газовой фазе молекула ламивудина стабильных существует в четырех относительно конформациях, поддерживаемых разным набором внутримолекулярных взаимодействий, также выявленных в рамках теории Р. Бейдера. Сравнение торсионных углов C7–N1–C3–O1 и O1–C1–C8–O2, которые для тетрагонального полиморфа, комплекса **A** и комплекса **B** составляют 31.1(2) и 50.6(3)°, 0.2 и -76.7°, -5.7 и -43.3° с углами для разных стабильных конформеров показало, что экспериментально-наблюдаемые конформации наиболее близки К конформациям А и В (углы, соответственно, 14.3 и 47.3°, 46.3 и -65.2°), стабилизированным за счет внутримолекулярных С-Н...О контактов. Не только в этих, но и в других структурно-охарактеризованных соединениях ламивудина, ламивудиния и фосфатов ламивудина конформации, отвечающие стабильным в газовой фазе за счет внутримолекулярной водородной связи с участием карбонильной группы, не были обнаружены. Причиной этого, повидимому, является высокая склонность данной группы к образованию связей. Дополнительный межмолекулярных водородных анализ внутримолекулярных водородных связей показал, что столь близкие

конформации молекулы ламивудина в трех разных вариантах окружения наборами образованы разными внутримолекулярных взаимодействий, выявленными в рамках теории Р. Бейдера. Так, в тетрагональном полиморфе обнаружены KT(3, -1). отвечающие связи C3-H3...O3 между дигидроксипиримидин-2-оном и оксатиолан-5-илом, а также связь С7-Н7...О2 между гидроксогруппой и дигидроксипиримидин-2-оном. В комплексах ламивудина с деоксицитидин киназой благодаря другой конформации пятичленного цикла были обнаружены бифуркационные связи С-Н группы с атомом кислорода пятичленного гетероцикла и атомом водорода фрагмента CH<sub>2</sub> (комплексы A и B), а также водородные связи О-Н...О и С-Н...О=С с участием атомов гетероцикла (комплекс В).

Результаты проведенных результатов приведены в табл. 22. Аналогично ранее полученным результатам, критические точки связи (3, -1) для «непрямых» взаимодействий отсутствуют, за исключением контакта #H72...N26 в комплексе B, в котором оптимизация геометрии привела к существенному удлинению межмолекулярных связей с атомами аминокислотного остатка Gln97 по сравнению со стандартными величинами, обнаруженными в кристаллах. Значение угла  $\Omega$ , который позволяет выявить большинство связывающих взаимодействий, зависит от типа контакта. Так, и прочные D-H...A (D = O, N; A = O, N, S, и слабые C-H...A водородные связи можно обнаружить, использовав критическое значение  $\Omega_k \ge 5^\circ$ , при котором число ложноположительных и ложноотрицательных результатов минимально. Для диводородных связей Н...Н значение  $\Omega_k \ge 5^\circ$  приводит к большому количеству ложноположительных контактов, и можно рекомендовать использование  $\Omega_k \ge 10^\circ$ .

**Таблица 22.** Зависимость между «прямыми» взаимодействиями с большими значениями телесного угла и наличием КТ(3, -1) в изученных соединениях ламивудина.<sup>1</sup>

Ω, %	Взаимодействие <sup>2</sup>	Ложноотрицательные	Положительные	Ложноположительные						
		Тетрагональный п	Тетрагональный полиморф							
5	D–H…A	0	4	0						
	C–H…A	1	7	0						
	НН	0	7	7						
	$C - H \dots \pi$	1	1	0						
	Другие	0	1	0						
	Всего	2	19	7						
10	D–H…A	1	3	0						
	C–H…A	5	3	0						
	НН	4	10	0						
	$C - H \dots \pi$	2	0	0						
	Другие	1	0	0						
	Всего	13	15	0						
		Комплекс	A							
5	D–H…A	5	16	3						
	C–H…A	0	5	3						
	НН	0	9	28						
	$C - H \dots \pi$	0	2	0						
	$\pi\pi$	3	0	0						
	Всего	8	32	34						
10	D–H…A	12	8	1						
	C–H…A	2	2	3						
	НН	1	7	4						
	$C - H \dots \pi$	2	3	0						
	$\pi\pi$	3	0	0						
	Всего	20	20	8						
		Комплекс	В							
5	D–H…A	3	15	3						
	С–НА	1	5	3						
	НН	0	7	27						
	$C - H \dots \pi$	2	1	1						
	$\pi\pi$	1	0	0						
	Всего	7	28	0						
10	D–H…A	9	9	2						
	С–НА	3	3	0						
	НН	2	3	9						
	$C - H \dots \pi$	4	1	0						
	$\pi\pi$	1	0	0						
	Всего	19	16	11						

<sup>1</sup> Межатомные взаимодействия, для которых (i) обнаружены KT(3, -1), а угол  $\Omega$  ниже референсного значения, (ii) обнаружены KT(3, -1), и угол  $\Omega$  выше референсного значения, (iii) KT(3, -1) отсутствует, а угол  $\Omega$  выше референсного значения, обозначены, соответственно, как ложноотрицательные, положительные и ложноположительные. <sup>2</sup> Сильные доноры (O, N) и акцепторы (O, N, S) водородных связей обозначены, соответственно, как A и D. Отметим, что полученные для комплексов ламивудина с деоксицитидин киназой величины  $\Omega_k \ge 5^\circ$  и  $\Omega_k \ge 10^\circ$  для водородных и диводородных связей соответствуют ранее обнаруженным для малых молекул в кристаллах. Это значит, что для поиска и анализа любых других типов контактов в комплексах макромолекул также можно пользоваться стереоатомной моделью строения веществ в целом, и величинами  $\Omega_k$ , полученными при обработке данных, полученных для органических, элементоорганических и координационных соединений, в частности. Вместе с тем, в качестве недостатка стереоатомной модели в качестве способа анализа невалентных взаимодействий можно отметить, что для комплексов ламивудина с белком не удалось выявить величину  $\Omega$ , подходящую для поиска стекинг-взаимодействий и С-Н...*л* контактов, поэтому критическое значение этой величины, позволяющей выделить стекинг взаимодействия, отдельно рассмотрено в Разделе 2.2.3.

#### 2.2.2. Кристаллохимический анализ галогенных взаимодействий

Галогенные взаимодействия – еще один из важных типов невалентных межмолекулярных взаимодействий, возникающий между электрофильным участком атома галогена одной молекулы и нуклеофильным – другого атома галогена [202]. Данные взаимодействия считаются направленными, поскольку образование взаимодействием ИХ определяется дипольным **ДВУХ** деформируемых областей частично отрицательного заряда в области неподелённых электронных пар атомов галогенов (тип-I, type-I; Схема 1), либо взаимодействием частично отрицательного заряда с областью разрежения электронной плотности (сигма-дырка) в направлении связей X-Hal (тип-II, type-II). В данном разделе мы рассмотрим возможность выявления галогенных связей с участием атомов хлора и брома с помощью разбиения Вороного-Дирихле на примере ряда полибромидов, трех галогенклатрохелатов и серии солей, содержащих декахлородекаборат-анион.



Схема 1. Типы галогенных связей: тип-I невалентных взаимодействий ( $\theta_1 \approx \theta_2$ ) и тип-II взаимодействий ( $\theta_1 \approx 180^\circ, \theta_2 \approx 90^\circ$ ).

### 2.2.2.1. Полибромиды и бромсодержащие соединения

Для 18 неорганических и органических солей, содержащих в своём составе молекулярный бром или полибромид-анионы, была восстановлена теоретическая функция  $\rho(\mathbf{r})$  [203]. В качестве примера структуры, в которой реализуется прочная ковалентная, сильные (тип-II) и слабые (тип-I) связи Вг...Вг, можно привести результаты расчетов в структуре молекулярного Br<sub>2</sub> (табл. 23). Среди четырнадцати граней полиэдра Вороного-Дирихле атома Br(1) одна отвечает ковалентной связи, две – взаимодействиям Br-Br...Br типа-II, которым отвечают углы  $\Omega = 13.8\%$ , и  $\sqcup$  (Br-Br-Br) = 170 > 160°. Для самого длинного контакта с r(Br...Br) = 4.493 Å и  $\Omega = 0.02$ %, который принадлежит к «непрямым», KT(3, -1) отсутствует. Для остальных контактов с r(Br...Br) = 3.782 – 4.092 Å и  $\Omega = 4.7 - 8.8\%$ , которые относятся к взаимодействиям второго типа, были обнаружены KT(3, -1), параметры которых приведены в табл. 23.

Таблица 23.	Параметры взаим	одействий ат	ома Br1 1	в структуре Br <sub>2</sub> . <sup>a</sup>
-------------	-----------------	--------------	-----------	--

Параметры	взаимодейст	вия§	ρ( <b>r</b> ),	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}),$	V <sup>e</sup> ( <b>r</b> ),	Есв,	Тип
d, Å	Ω, %	L°	e Å-3	e Å-5	a.u.	ккал/моль	взаимодействия
2.295	23.9		0.747	0.321	-0.148	46.25	Ковалентное
3.303 (× 2)	13.8 (× 2)	170	0.101	0.845	-0.008	2.54	Тип-II
3.782	8.8	92	0.046	0.442	-0.003	0.91	Тип-І
3.952 (× 2)	4.8 (× 2)	74	0.034	0.350	-0.002	0.64	Тип-І
3.991 (× 4)	5.1 (× 4)	72	0.032	0.325	-0.002	0.59	Тип-І
4.092 (× 2)	4.7 (× 2)	120	0.026	0.253	-0.001	0.44	Тип-І
4.493 (× 2)	0.2 (× 2)	123					Несвязывающее

<sup>а</sup> Обозначения приведены в табл. 4. § Число симметрично-эквивалентных контактов приведено в скобках.

Таким образом, в кристалле молекулярного Br<sub>2</sub> были обнаружены галогенные связи второго типа с  $\Omega = 13.8\%$ , и первого, которым отвечают  $\Omega <$ 10%. Ковалентная связь Br-Br характеризуется положительным значением  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  и отрицательным значением  $h^e(\mathbf{r})$  в KT(3, -1), т.е. принадлежит к взаимодействиям промежуточного типа в терминах теории Р.Бейдера. Остальные взаимодействия Br...Br – это взаимодействия закрытых оболочек, поскольку им отвечают  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$  и  $h^e(\mathbf{r}) > 0$ . Аналогичное сравнение дескрипторов галогенных связей Br...Br, полученных в рамках теории Р. Бейдера и разбиения Вороного далее было проведено для некоторых неорганических и органических бром- и полибромидсодержащих соединений, a именно:  $(C_{14}H_{20}Br_2N_4S_6)Br_2\cdot 3Br_2$  {BAXNEU},  $(C_5H_6BrS_4)(Br_3) \cdot 0.5Br_2$ {BIMPAO},  $(PhN_2)(Br_3)$ {BZDZTB},  $(Me_2SBr)(Br_4)Br$ {FIMDOU},  $(Me_2SBr)Br \cdot Br_2$  {FIMGIR},  $(PhSeBr_2)Br$  {GAQLOA},  $(Et_4N)Br \cdot 4(Br_2)$ {HAZWAI},  $(H_3O)(Br_3) \cdot (C_{20}H_{20}Br_4O_{6}) \cdot Br_2 \{ICOVUS\}, (n-Pr_4N)(Br_9)$  $\{ODAQER\}, ((Me_2N)_2CBr)(Br_8) \{PAQSAE\}, (C_{24}H_{54}AuP_2)(Br_3) \cdot Br_2 \{SAQVAI\}, (C_{24}H_{54}AuP_2)(Br_3) \cdot Br_2 (Br_3) \cdot Br$  $[TeBr_3][AuBr_4] \cdot 0.5Br_2 \{63129\}, (N_3S_4)(Br_3) \{14049\}, ((Me_2NCHO)_4B)(Br_3)Br_3$ {170835} и [PBr<sub>4</sub>]Br· Br<sub>2</sub> {1601499}.

Межатомные контакты в анионах  $Br_3^-$ ,  $Br_8^{2-}$ ,  $Br_5^-$  и  $Br_9^-$  варьируют в пределах 2.416 – 3.010 Å. Все ковалентные связи Br–Br относятся к взаимодействиям промежуточного типа в рамках теории Р. Бейдера. В среднем длины связей в нейтральных молекулах короче, чем в анионах, однако различить нейтральные молекулы и анионы только на основании межатомных расстояний не представляется возможным, также как и разделить сильные и слабые галогенные связи, поскольку диапазоны межатомных расстояний для разных типов связей перекрываются между собой. Так, длины галогенных связей второго и первого типа варьируют от 2.943 до 4.214 и от 3.385 до 4.773 Å. При этом некоторые взаимодействия, для которых обнаружены критические точки связи, характеризуются межатомными расстояниями значительно длиннее, чем удвоенный ван-дер-ваальсов радиус атома брома. Данный факт хорошо согласуется с недавними предположениями о том, что

атомы галогенов в кристаллах могут участвовать в невалентных взаимодействиях, для которых межатомное расстояние превышает сумму вандер-ваальсовых радиусов атомов на величину до 20% [204].

сравнительного Результаты качественного анализа галогенных взаимодействий в 17 солях двумя методами показывают следующие результаты. Было обнаружено 177 КТ(3, -1), отвечающих 40 ковалентным связям, 37 галогенных взаимодействий типа-II и 100 – типа-I. Кроме того, разбиение Вороного-Дирихле позволило выявить 10 и 22 взаимодействий второго и первого типов в структуре еще 17 соединений, для которых анализ в рамках теории Р. Бейдера был проведен ранее [205-210]. Единственное взаимодействие Br...Br в структуре (B((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCHO)<sub>4</sub>)(Br<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br {170835}, которому не отвечает межатомная грань полиэдра ВД, характеризуется r(Br...Br) = 4.773 Å. Вместе с тем, помимо галогенных связей, для которых обнаружены и KT(3, -1), и общие грани ПВД, рассматриваемые соединения реализуют 42 общие грани ПВД между двумя атомами брома, для которых критические точки связи не обнаружены. Такие грани, которым отвечают 3.375 < r(Br...Br) < 4.916 Å, следует отнести к так называемым ложноположительным результатам поиска галогенных связей. Их образование можно считать обусловленным образованием полифуркатных связей атома брома с соседней группой атомов, для которых из-за низкой кривизны градиента электронной плотности обнаружена лишь одна КТ(3, -1).

Таким образом, в отличие от водородных и диводородных связей, в ходе проведенных исследований не удалось выявить критическое значение телесного угла, которое позволяет удовлетворительно выявить связывающие взаимодействия и вынужденные контакты среди прямых взаимодействий Br...Br. Так, значения  $\Omega \ge 5$  и 10% отвечают лишь 77 и 36% взаимодействий Br...Br, для которых обнаружены КТ(3, -1) (табл. 24), но одновременно считают связывающими 43 и 2% контактов Br...Br (ложноположительных). Выбор  $\Omega \ge 0$  или 3, также как значение угла A-Br...Br  $\ge 90^{\circ}$  (которое считается критерием галогенной связи согласно [211]) также завышает число

взаимодействий Br...Br по сравнению с их количеством, обнаруженным в рамках теории Бейдера. Тем не менее, дескрипторы ПВД атомов могут быть использованы, чтобы отсечь несвязывающие непрямые контакты.

**Таблица 24.** Зависимость между «прямыми» взаимодействиями с ненулевыми значениями телесного угла и наличием КТ(3, -1) в изученных полибромидах.<sup>а</sup>

Ω, %	Ложноотрицательные	Положительные	Ложноположительные
3	11	158	31
5	39	130	16
10	109	60	1
_2	17	152	16

<sup>а</sup> Межатомные взаимодействия, для которых (i) обнаружены КТ(3, -1), а угол  $\Omega$  ниже референсного значения, (ii) обнаружены КТ(3, -1), и угол  $\Omega$  выше референсного значения, (iii) КТ(3, -1) отсутствует, а угол  $\Omega$  выше референсного значения, обозначены, соответственно, как ложноотрицательные, положительные и ложноположительные. <sup>2</sup> Галогенные контакты, для которых наблюдается высокое значение угла A-Br...Br ( $\geq 90^{\circ}$ ) и наличие КТ(3, -1).

### 2.2.2.2. $M(Cl_2Gm)_3(BMe)_2$ (M = Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>)

Интересную возможность сравнения конкуренции между различными типами слабых межмолекулярных взаимодействий и оценки точности стереоатомной модели строения вещества для их выявления предоставляет серия из трех клатрохелатов состава M(Cl<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(BCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, в которых реберным фрагментом бимакроцикла является Cl<sub>2</sub>Gm – дихлороглиоксимат. Данные прецизионного рентгеноструктурного эксперимента удалось получить для одного кобальт(II)-содержащего соединения и для двух полимофов железосодержащего бимакроцикла. Один из полиморфов Fe(Cl<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(BCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> изоструктурен кобальтовому аналогу, однако конформация двух молекул различается, что дает возможность проверить гипотезу о том, что в основе изоструктурности соединений лежит образование одинаковой системы межмолекулярных связей. Длины ковалентных связей во всех соединениях совпадают в пределах ошибки, тогда как геометрия координационного полиэдра MN<sub>6</sub> зависит от природы инкапсулированного иона металла. Координационный полиэдр катиона кобальта(II) CoN<sub>6</sub> – тригональная призма, в которой ион металла смещен из центра, что выражается в неэквивалентности длин координационных связей. Координационный полиэдр FeN<sub>6</sub> имеет геометрию, промежуточную между тригональной призмой и тригональной антипризмой, с равными расстояниями Fe–N. Искажение координационного полиэдра катиона железа(II), возникшее благодаря его меньшему ионному радиусу, чем у кобальта(II), проявляется как вращение двух фрагментов молекулы Fe(Cl<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(BCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> относительно псевдооси В...Fe...B, в результате которого взаимное расположение атомов хлора, формирующих часть молекулярной поверхности бимакроцикла, заметно отличается от такового в структуре Co(Cl<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(BCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Этот факт вместе с различным числом неспаренных электронов инкапсулированных ионов металла приводит к существенной разнице в распределении молекулярного электростатического потенциала по поверхности двух клатрохелатов (рис. 28).



 (a)
 (b)

 Рисунок 28.
 Распределение
 молекулярного
 электростатического

 потенциала
 по
 поверхности
 Хиршфельда
 в
 изоструктурных

 Fe(Cl<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(BCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (a) и Co(Cl<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(BCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (b). Значения изменяются от -0.19

(красный) до +0.70 (синий) и от -0.12 до +0.37.

Как видно из рис. 28, атомы хлора и метильные группы не эквивалентны между собой, особенно в случае кобальтсодержащего соединения. Эту разницу, а также выраженный эффект Яна-Теллера для координационного

 $CoN_6$ обусловленными полиэдра можно считать различными межмолекулярными взаимодействиями, В которых участвуют атомы, формирующие молекулярную поверхность. Согласно стереоатомной модели строения вещества, три четверти молекулярной поверхности приходится на галогенные Cl...X (X = Cl, N, O, C) или слабые водородные C–H...Cl связи. Всего в рамках этого приближения было обнаружено 10, 13 и 11 типов взаимодействий для моноклинного С, моноклинного Р полиморфов  $Fe(Cl_2Gm)_3(BCH_3)_2$  и моноклинного Р полиморфа  $Co(Cl_2Gm)_3(BCH_3)_2$ . Количество разных типов взаимодействий, выявленных с помощью теории АМ в этих соединениях, отличается во всех случаях от найденного в рамках стереоатомной модели и составляет 9, 8 и 10, соответственно (табл. 25). Как и для ранее рассмотренных случаев это объясняется наличием участков молекулярной поверхности, отвечающей вынужденным контактам или минорным граням полиэдров ВД.

Во всех трех структурах непрямые взаимодействия не являются связывающими. Зависимость между величиной телесного угла и наличием критической точки связи для прямых взаимодействий приведена в табл. 26. Как и для соединений, рассмотренных в Разделе 2.2.1., слабые водородные связи с участием метильной группы можно обнаружить, использовав критическое значение  $\Omega_k \ge 5$  %, при котором число ложноположительных и ложноотрицательных результатов минимально. Аналогичное значение телесного угла можно использовать для выявления контактов с участием атомов хлора, включая контакты Cl...Cl, хотя даже при  $\Omega \ge 5$  %, как и в случае контактов с участием атомов брома, обнаружен галогенных ряд ложноотрицательных результатов. Для диводородных взаимодействий наилучшее согласие между стереоатомной моделью строения вещества и теорией AM также отвечает значению  $\Omega \ge 5$  %.

### Таблица 25. Топологические параметры функции ρ(r) для координационных и межмолекулярных взаимодействий,

обнаруженных в  $Fe(Cl_2Gm)_3(BCH_3)_2$  и  $Co(Cl_2Gm)_3(BCH_3)_2$ .<sup>a</sup>

	Fe(Cl <sub>2</sub> Gm) <sub>3</sub> (BCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>				Co(Cl <sub>2</sub> Gm) <sub>3</sub> (BCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>							
Тип	ρ( <b>r</b> ), e Å <sup>-3</sup>	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e \text{ Å}^-$	V <sup>e</sup> ( <b>r</b> ), a.u.	$h^{e}(\mathbf{r})$ , a.u.	-Е <sub>св</sub> , ккал/моль	av.	ρ( <b>r</b> ), e Å <sup>-3</sup>	$ abla^2 \rho(\mathbf{r}), $ e Å <sup>-5</sup>	V <sup>e</sup> ( <b>r</b> ), a.u.	h <sup>e</sup> ( <b>r</b> ), a.u.	-Е <sub>св</sub> , ккал/моль	av.
Координа	Координационные связи											
M–N1	0.11 / 0.11	0.50 / 0.50	-0.19 / -0.18	-0.03 / -0.03			0.06	0.28	-0.08	-0.01		
M–N2	0.10/0.11	0.46 / 0.51	-0.17 / -0.19	-0.03 / -0.03			0.06	0.27	-0.08	-0.01		
M–N3	0.12 / 0.11	0.46 / 0.41	-0.19 / -0.18	-0.03 / -0.04			0.11	0.53	-0.19	-0.03		
M–N4	0.11	0.48	-0.19	-0.04			0.10	0.51	-0.18	-0.02		
M–N5	0.11	0.51	-0.20	-0.03			0.10	0.49	-0.17	-0.03		
M–N6	0.11	0.49	-0.19	-0.03			0.10	0.51	-0.18	-0.02		
Межмоле	кулярные вз	аимодействия	я в изоструктурн	ых соединен	иях							
ClCl	< 0.007	0.01 - 0.02	-0.0060.002	< 0.002	0.41 - 0.97	5	< 0.008	0.01 - 0.03	-0.0040.001	0.001	0.33 - 1.29	4
ClN	< 0.008	0.01 - 0.03	-0.0020.004	< 0.002	0.53 - 1.34	4	< 0.009	0.01 - 0.03	-0.0040.002	0.001	0.58 - 1.33	6
ClO	< 0.017	0.01 - 0.07	-0.0010.017	< 0.003	0.26 - 3.88	7	< 0.012	0.01 - 0.05	-0.0070.001	< 0.002	0.43 - 2.17	6
ClC	< 0.006	0.02	-0.0020.003	0.001	0.67 - 0.83	3	< 0.005	0.01 - 0.02	-0.002	0.001	0.47 - 0.70	3
C-HCl	< 0.005	0.01 - 0.02	-0.0010.002	< 0.005	0.13 - 0.75	8	< 0.004	0.01 - 0.02	-0.0020.001	< 0.002	0.21 - 0.73	8
С-НО	< 0.002	0.01	-0.001	0.001	0.16 - 0.37	2	0.002	0.011	-0.001	0.001	0.36	1
C-HN							0.003	0.010	-0.001	0.001	0.35	1
CC	0.003	0.01	-0.001	0.001	0.42	1	< 0.005	0.01 - 0.02	-0.002	0.001	0.47 - 0.70	3
C0							0.003	0.011	-0.001	0.001	0.39	1
НН	0.001	0.01	-0.001	0.001	0.18 - 0.28	2	0.001	0.008	-0.001	0.001	0.23	1

<sup>а</sup> Обозначения приведены в табл. 4. Для комплекса Fe(Cl<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(BCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> значения для двух полиморфов приведены через черту (первым – значение для моноклинного P, вторым – для моноклинного C полиморфов).

**Таблица 26.** Зависимость между «прямыми» взаимодействиями с большими значениями телесного угла и наличием КТ(3, -1) в изученных клатрохелатах M(Cl<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(BCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.<sup>а</sup>

Ω, %	<b>Взаимодействие</b> ь	Ложноотрицательные	Положительные	Ложноположительные			
Моноклинный С полиморф Fe(Cl <sub>2</sub> Gm) <sub>3</sub> (BCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>							
5	C–H…A	0	9	1			
	C–Cl…A	1	9	0			
	HH	0	1	0			
	Всего	1	19	1			
10	C–H…A	6	3	0			
	C–Cl…A	10	0	0			
	НН	1	0	0			
	Всего	17	3	0			
	Me	оноклинный Р полиморф	Fe(Cl <sub>2</sub> Gm) <sub>3</sub> (BCH <sub>3</sub>	3)2			
5	C–H…A	1	15	3			
	C–Cl…A	4	14	0			
	HH	0	2	0			
	другие	1	0	0			
	Всего	6	31	3			
10	C–H…A	11	5	0			
	C–Cl…A	17	1	0			
	HH	2	0	0			
	другие	1	0	0			
	Всего	31	6	0			
	Mo	оноклинный Р полиморф	Co(Cl <sub>2</sub> Gm) <sub>3</sub> (BCH	3)2			
5	C–H…A	1	14	3			
	C–Cl…A	4	13	1			
	HH	0	1	1			
	другие	0	2	0			
	Всего	5	30	4			
10	C–H…A	13	2	0			
	C–Cl…A	17	0	0			
	HH	1	0	0			
	Другие	2	0	0			
	Всего	33	2	0			

<sup>а</sup> Межатомные взаимодействия, для которых (i) обнаружены KT(3, -1), а угол  $\Omega$  ниже референсного значения, (ii) обнаружены KT(3, -1), и угол  $\Omega$  выше референсного значения, (iii) KT(3, -1) отсутствует, а угол  $\Omega$  выше референсного значения, обозначены, соответственно, как ложноотрицательные, положительные и ложноположительные. <sup>b</sup> Акцепторы (O, N, S) водородных связей обозначены как A.

Согласно результатам анализа функции  $\rho(\mathbf{r})$  каждый из атомов хлора участвует в образовании как минимум четырех межмолекулярных взаимодействий, причем количество и тип этих взаимодействий будет разным для каждого из трех реберных фрагментов клатрохелата. В случае кобальт-
содержащего соединения неэквивалентность реберных фрагментов может быть причиной стабилизации одной из трех возможных конфигураций координационного полиздра иона металла, обусловленных эффектом Яна-Теллера. Важно отметить, что для изоструктурных M(Cl<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(BCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. совпадает общее число молекул окружения (молекулярное координационное число, МКЧ), но взаимодействия, за счет которых они связаны, отличаются, как можно было ожидать из-за различий в молекулярной конформации. Несмотря на то, что стереоатомная модель строения вещества не совсем точно позволяет выявить связывающие взаимодействия, МКЧ молекул определяются для всех трех полиморфов достоверно, что делает возможным общей топологии кристаллических определение, например, структур Так, соединений. С молекулярных В моноклинном полиморфе Р  $Fe(Cl_2Gm)_3(BCH_3)_2$ моноклинных кристаллах И двух состава  $M(Cl_2Gm)_3(BCH_3)_2$  (M = Fe(II), Co(II)) во всех трех случаях МКЧ = 14, а топология сеток, образованных упрощением молекулы клатрохелата до центра ее масс с сохранением системы парных взаимодействий – bcu-х, gpu-х и **дри**-х (рис. 29).



(a) (b) (c) **Рисунок 29.** Фрагмент кристаллической упаковки (a) bcu-х в моноклинном С полиморфе Fe(Cl<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(BCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (b) **gpu**-х в моноклинном Р полиморфе Fe(Cl<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(BCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и (c) **gpu**-х в Co(Cl<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(BCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

# 2.2.2.3. [Ag(NH<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>] и (Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>] · 3CH<sub>3</sub>CN

В то галогенклатрохелатах время как В вклад галогенных взаимодействий в стабилизацию кристаллической структуры является определяющим, а конкуренция водородных связей C-H...Cl и Cl...Cl происходит между нейтральными молекулами, невалентные взаимодействия в структурах двух солей декахлородекаборат-аниона, [Ag(NH<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>] и (Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>] · 3CH<sub>3</sub>CN, являются примером галогенных связей Cl...Cl между двумя анионами, а также демонстрируют типы связей, в которых может участвовать данный анион и возможность их проявления в спектрах <sup>35</sup>Cl ЯКР [189]. Структура этих соединений была установлена в ходе стандартного рентгеноструктурного эксперимента, а теоретическая функция распределения электронной плотности восстановлена с помощью расчетов РВЕ/800эВ. В табл. 27 приведены характеристики функции  $\rho(\mathbf{r})$  в КТ(3, -1) для межмолекулярных взаимодействий, обнаруженных в рамках теории АМ в структуре  $[Ag(NH_3)]_2[B_{10}Cl_{10}]$ . Выше мы уже отметили, что все контакты Ag...Cl в данной структуре являются прямыми взаимодействиями с  $\Omega > 5\%$ , причем других контактов этого типа в структуре не обнаружено. С помощью теории АМ было установлено, что декахлоро-клозо-декаборат анион может участвовать не только в слабых водородных связях, но и в анион...анионных взаимодействиях за счет образования галогенных связей. При этом 9 из 10 водородных связей C-H...Cl, обнаруженных в рамках теории AM, характеризуются  $\Omega > 10\%$  и лишь для одного прямого контакта C-H...Cl с  $\Omega >$ 10% не была обнаружена КТ(3, -1). В случае галогенных взаимодействий, к сожалению, точность стереоатомной модели строения кристаллических веществ ниже. Так, для непрямого взаимодействия #Cl5...Cl5<sup>i</sup> (операция симметрии: (i) 1-х, у, 3/2-z) была обнаружена КТ(3, -1), остальные пять AM галогенных взаимодействий связывающих В рамках теории характеризуются величиной  $\Omega > 3.4 - 5.4$  %, тогда как среди несвязывающих в рамках теории AM контактов C1...Cl обнаружены такие, которым отвечают в рамках СМСКВ прямые контакты с телесными углами 1.5 – 6.6 %.

**Таблица 27.** Характеристики  $\rho(\mathbf{r})$  в КТ(3, -1) для межмолекулярных взаимодействий, обнаруженных в [Ag(NH<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>] [189].<sup>a</sup>

Атом А	Атом	d <sub>exp</sub> (A-	ρ( <b>r</b> )	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$	$V^{e}(\mathbf{r}) \times$	$h^e(\mathbf{r}) \times$	Есв	Ω
	Y <sup>b</sup>	Y)			10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>		
Cl1	Ag1 <sup>i</sup>	3.414	0.06	0.598	-4.6	0.9	1.44	6.7
	Cl3 <sup>ii</sup>	3.718	0.03	0.383	-2.0	0.9	0.62	5.4
	H1A <sup>iii</sup>	2.786	0.08	0.789	-6.0	1.2	1.89	13.3
	H1C <sup>i</sup>	2.819	0.06	0.765	-5.2	1.4	1.62	13.6
	H2C <sup>iv</sup>	2.717	0.09	0.980	-7.8	1.1	2.46	17.4
Cl2	Cl4 <sup>v</sup>	3.890	0.02	0.287	-1.5	0.8	0.47	4.2
	Cl2 <sup>v</sup>	3.635	0.04	0.454	-2.7	1.0	0.86	3.4
	H1A <sup>iii</sup>	2.919	0.06	0.693	-4.5	1.4	1.42	10.1
	H1B <sup>vi</sup>	2.611	0.09	0.956	-7.9	1.0	2.49	18.8
	H2B <sup>i</sup>	2.687	0.08	0.813	-6.2	1.2	1.96	19.9
Cl3	Ag1 <sup>vii</sup>	3.257	0.09	0.909	-7.7	0.9	2.42	9.0
	Ag1 <sup>viii</sup>	3.398	0.07	0.622	-4.8	0.8	1.50	7.7
	Cl1 <sup>ix</sup>	3.718	0.03	0.383	-2.0	0.9	0.63	5.4
Cl4	Ag1 <sup>viii</sup>	3.388	0.07	0.670	-5.2	0.8	1.63	8.6
	Cl2 <sup>v</sup>	3.890	0.02	0.287	-1.5	0.8	0.47	4.2
	H1C <sup>x</sup>	2.947	0.06	0.574	-3.9	1.1	1.23	14.3
	H2C <sup>xi</sup>	3.303	0.01	0.167	-0.7	0.5	0.24	11.2
C15	Ag1 <sup>i</sup>	3.464	0.06	0.574	-4.3	0.8	1.36	7.7
	#Cl5 <sup>i</sup>	3.623	0.02	0.215	-1.0	0.6	0.33	0.7
	H2A <sup>vii</sup>	2.979	0.06	0.550	-3.8	0.9	1.20	14.2
	H2A <sup>xii</sup>	2.832	0.06	0.670	-4.6	1.2	1.44	9.5

<sup>a</sup> d<sub>exp</sub>(A–Z) и d<sub>theor</sub>(A–Z) – экспериментальное и теоретическое расстояния между взаимодействующими атомами (Å); остальные обозначения приведены в табл. 4. <sup>b</sup> Операции симметрии: (i) 1-x, y, 3/2-z; (ii) -1/2+x, 3/2-y, 2-z; (iii) 1/2+x, 1/2+y, 5/2-z; (iv) - 1/2+x, 3/2-y, 1-z; (v) 1-x, 1-y, 2-z (vi) 3/2-x, 3/2-y, 1+z (vii) 1/2+x, 5/2-y, 1-z (viii) 3/2-x, 3/2-y, 1/2+z; (ix) 1/2+x, 3/2-y, 2-z; (x) 5/2-x, 1/2+y, z; (xi) x, 1-y, 3/2+z; (xii) 1-x, 2-y, 1-z.

В структуре (Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>] · 3CH<sub>3</sub>CN [189] отсутствует возможность образования координационных связей. Согласно данным теории AM, за исключением одного взаимодействия C–Cl... $\pi$ , декахлородекаборат-анион в этой структуре участвует лишь в слабых водородных связях C–H...Cl, каждая из которых характеризуется также  $\Omega > 10\%$  (табл. 28). Выбор  $\Omega_k = 10\%$  для поиска водородных связей C–H...Cl в данном соединении помимо 11 положительных дает 7 ложноположительных контактов, а при  $\Omega_k = 5\%$  число ложноположительных связей возрастает до 44. Прямые контакты Cl...Cl с  $\Omega >$ 

5% в данной структуре отсутствуют, что свидетельствует о том, что для галоген-замещенных кластерных соединений бора анион-анионные взаимодействия такого типа являются вынужденными или менее предпочтительными, чем водородные связи С–Н...Сl.

**Таблица 28.** Характеристики  $\rho(\mathbf{r})$  в КТ(3, -1) для межмолекулярных взаимодействий, обнаруженных в (Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>] · 3CH<sub>3</sub>CN [189].<sup>a</sup>

Атом	Атом	dexp(A-	d <sub>theor</sub> (A-	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$	$V^{e}(\mathbf{r}) \times$	$h_e(\mathbf{r}) \times$	Есв	Ω
А	Y <sup>b</sup>	Y)	Y)			10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>		
Cl1	H4SA <sup>i</sup>	2.864	2.697	0.07	0.639	-4.8	0.9	1.52	12.3
	H2SA	2.737	2.644	0.07	0.694	-5.3	1.0	1.67	14.8
Cl2	H24 <sup>ii</sup>	2.828	2.667	0.07	0.067	-5.1	1.0	1.60	16.0
Cl3	H3	2.887	2.730	0.06	0.058	-4.2	0.9	1.35	14.2
Cl4	H6SB <sup>iii</sup>	2.884	2.852	0.05	0.063	-3.9	1.3	1.22	12.1
Cl5	H39	2.735	2.609	0.08	0.084	-6.6	1.1	2.07	15.6
Cl6	H10 <sup>iv</sup>	2.879	2.724	0.06	0.063	-4.6	1.0	1.46	11.5
	H9 <sup>v</sup>	2.794	2.671	0.07	0.075	-5.3	1.3	1.67	11.6
C18	H35 <sup>vi</sup>	2.913	2.788	0.05	0.055	-3.4	1.2	1.05	11.5
	H6SC <sup>iii</sup>	2.874	2.751	0.06	0.056	-4.0	0.9	1.27	11.2
Cl9	C30 <sup>vii</sup>	3.351	3.369	0.04	0.049	-2.9	1.1	0.90	4.1
Cl10	H11 <sup>iv</sup>	2.950	2.756	0.06	0.058	-4.1	1.0	1.29	14.1

<sup>а</sup> Обозначения приведены в табл. 4. <sup>b</sup> Операции симметрии: (i) -x, 2-y, -z; (ii) 1+x, -1+y, z; (iii) -1+x, 1+y, z; (iv) x, -1+y, z; (v) -2-x, 3-y, 1-z; (vi) -1-x, 2-y, -z; (vii) -1+x, y, z.

# 2.2.2.4. [Sn(Saldbh)Cl<sub>3</sub>]

В кристаллах [Sn(Saldbh)Cl<sub>3</sub>] [156] также можно ожидать конкуренции водородных C–H...Cl и галогенных Cl...Cl нековалентных взаимодействий. Список взаимодействий, для которых были обнаружены KT(3, –1) в данном соединении приведен в табл. 29. Помимо вышеуказанных взаимодействий были обнаружены также взаимодействия C–H...O, Cl...N, C...C и H...H. По результатам анализа теоретической функции  $\rho(\mathbf{r})$  было обнаружено на шесть взаимодействий больше, чем для экспериментальных данных, что может быть отнесено к различиям во взаимном расположении атомов (в теоретической модели межатомные расстояния, как правило, короче). Около половины межмолекулярных взаимодействий – это связи C–H...Cl, которым также отвечают телесные углы  $\Omega = 5.1 - 14.1\%$  по экспериментальным данным и 4.0  – 5.9% для теоретической модели. Двум галогенным связям Cl...Cl отвечают телесные углы не более 5.8%.

Данные о величинах телесных углов атомных полиэдров ВД для различных межмолекулярных взаимодействий и наличии или отсутствии соответствующих им КТ(3, –1) систематизированы в табл. 30. Согласно полученным данным, связи N–H…Cl, C–H…Cl и С–H…O (в сумме 19 взаимодействий) в структуре данного комплекса характеризуются величиной  $\Omega > 5\%$  с всего лишь двумя ложноположительными контактами, тогда как при  $\Omega_k = 10\%$  восемь из девятнадцати связей ложно считаются несвязывающими взаимодействиями. Из всех остальных межатомных взаимодействий на основании величины телесного угла лишь для диводородных связей можно из всех контактов Н…H с помощью  $\Omega_k = 10\%$  обнаружить 5 связей, для которых обнаружена КТ(3, –1) при двух ложноположительных результатах.

Таблица 29.	Характеристики	р( <b>r</b> ) в	KT(3,	-1)	для	межмолекулярных
взаимодействий,	обнаруженных в [	Sn(Sald	bh)Cl <sub>3</sub> ]	[156	5]. <sup>a</sup>	

Взаимодействие	d, Å	ρ( <b>r</b> ),	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}),$	V <sup>e</sup> ( <b>r</b> ),	$h_e(\mathbf{r}),$	Есв,	Ω, %
		e Å <sup>-3</sup>	e Å-5	a.u.	a.u.	ккал/моль	
Cl1Cl2	3.650	0.005	0.017	-0.002	0.001	0.72	5.6
	3.621	0.006	0.019	-0.003	0.001	0.82	5.8
Cl2Cl3	3.498	0.007	0.023	-0.003	0.001	1.02	4.8
	3.397	0.009	0.029	-0.005	0.001	1.42	5.5
Cl1N2	3.419	0.007	0.023	-0.003	0.001	1.04	3.7
	3.427	0.008	0.024	-0.004	0.001	1.15	3.7
Cl3N1	3.288	0.008	0.031	-0.004	0.002	1.37	3.8
	3.315	0.008	0.027	-0.004	0.001	1.24	3.4
C3C12	3.557	0.004	0.012	-0.002	< 0.001	0.48	4.0
	3.565	0.004	0.013	-0.002	< 0.001	0.51	4.3
C4C11	3.871	-	-	-	-	-	3.5
	3.592	0.004	0.011	-0.002	< 0.001	0.47	3.8
C4C13	3.814	-	-	-	-	-	1.5
	3.809	0.003	0.008	-0.001	< 0.001	0.31	1.6
C7C12	3.817	0.002	0.007	-0.001	< 0.001	0.25	2.1
	3.816	0.003	0.008	-0.001	< 0.001	0.29	2.2
Cl1H6A	2.920	0.003	0.015	-0.002	0.001	0.51	13.9
	2.861	0.008	0.023	-0.004	0.001	1.12	14.6
Cl1H12A	2.916	0.003	0.013	-0.001	< 0.001	0.44	10.6
	2.855	0.006	0.022	-0.003	0.001	1.04	12.0
Cl1H5A	3.228	0.003	0.010	-0.001	< 0.001	0.36	6.7
	3.259	-	-	-	-	-	6.3

Продолжение таб	бл. 29						
Взаимодействие	d, Å	ρ( <b>r</b> ),	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}),$	$V^{e}(\mathbf{r}),$	$h_e(\mathbf{r}),$	E <sub>cb</sub> ,	Ω, %
		e Å-3	e Å-5	a.u.	a.u.	ккал/моль	
Cl1H6A	3.077	0.004	0.014	-0.002	< 0.001	0.52	10.2
	3.066	0.006	0.022	-0.003	0.001	0.90	10.1
Cl1H13A	3.269	0.002	0.008	-0.001	< 0.001	0.28	5.9
	3.265	0.004	0.014	-0.002	< 0.001	0.51	6.0
Cl2H2A	2.824	0.005	0.024	-0.003	0.002	0.91	8.0
	2.808	0.009	0.025	-0.004	0.001	1.34	8.8
Cl2H1	2.290	0.010	0.081	-0.010	0.005	3.02	15.7
	2.261	0.023	0.052	-0.015	-0.001	4.78	15.9
Cl2H12A	2.720	0.005	0.026	-0.003	0.002	0.94	14.1
	2.722	0.009	0.026	-0.005	0.001	1.43	14.6
Cl2H8A	2.938	0.003	0.017	-0.002	0.001	0.53	8.2
	2.906	0.007	0.021	-0.003	< 0.001	1.00	7.3
Cl2H13A	3.546	0.001	0.006	-0.001	< 0.001	0.19	6.3
	3.258	0.004	0.012	-0.001	< 0.001	0.47	4.0
Cl3H2A	2.869	0.007	0.026	-0.004	0.001	1.17	10.9
	2.886	0.008	0.025	-0.004	0.001	1.17	10.8
Cl3H5A	3.084	-	_	-	-	-	11.1
	2.894	0.007	0.019	-0.003	< 0.001	0.92	12.3
Cl3H8A	3.116	-	_	-	-	-	8.3
	3.015	0.005	0.017	-0.002	< 0.001	0.74	8.9
Cl3H6A	3.067	0.002	0.009	-0.001	< 0.001	0.28	10.2
	2.977	0.006	0.018	-0.003	< 0.001	0.82	11.6
Cl3H7A	3.287	0.002	0.007	-0.001	< 0.001	0.24	5.1
	3.265	0.004	0.012	-0.001	< 0.001	0.47	5.38
O1H5A	2.943	0.002	0.009	-0.001	< 0.001	0.28	10.5
	2.924	0.004	0.014	-0.002	< 0.001	0.54	11.0
O1H13A	2.806	-	_	-	-	-	10.8
	2.675	0.006	0.018	-0.003	0.001	0.79	11.7
O2H14A	2.866	0.002	0.012	-0.001	< 0.001	0.38	8.0
	2.785	0.005	0.018	-0.002	0.001	0.76	9.3
O2H2A	2.942	0.002	0.008	-0.001	< 0.001	0.26	8.7
02001201	2.914	0.004	0.014	-0.002	< 0.001	0.53	9.4
H4A H4A	2.556	0.004	0.016	-0.002	0.001	0.59	14.3
	2.587	0.004	0.016	-0.002	0.001	0.62	13.5
H4A H14A	2.266	0.005	0.026	-0.003	0.002	0.96	14.9
	2.200	0.007	0.020	-0.004	0.001	1 13	14.8
H7A H7A	2.582	0.003	0.015	-0.007	< 0.001	0.52	10.4
11/1111/17	2.502	0.003	0.017	-0.002	0.001	0.64	9.8
Η7Δ Η8Δ	2.030	-	-		-	-	12 0
11/A110A	2.542	0.004	0.015	-0.002	<0.001	0.55	12.9
Н7А Ц11А	2.509	0.004	0.019	-0.002		0.33	10.1
11/A1111A	2.031	0.005	0.010	-0.002	0.001	0.74	10.1
	2.309	0.000	0.022	-0.003	0.001	0.92	7.0

Продолжение табл 29

<sup>а</sup> Обозначения приведены в табл. 4. Первая и вторая строки обозначают, соответственно, экспериментальные и теоретические данные.

**Таблица 30.** Зависимость между «прямыми» взаимодействиями с большими значениями телесного угла и наличием KT(3, -1) в [Sn(Saldbh)Cl<sub>3</sub>] [156].<sup>a</sup>

Ω, %	Взаимодействие <sup>b</sup>	Ложноотрицательные	Положительные	Ложно- положительные
5	N–H…Cl	0	1	1
	С–НО	0	4	0
	C–H…Cl	0	14	1
	ClCl	1	1	0
	NCl	2	0	2
	CC $(\pi\pi)$	4	0	0
	НН	0	5	7
	Всего	7	25	11
10	N–H…Cl	0	1	0
	С–НО	2	2	0
	C–H…Cl	6	8	0
	ClCl	2	0	0
	NCl	2	0	0
	СС (ππ)	4	0	0
	НН	0	5	2
	Всего	16	16	2

<sup>а</sup> Межатомные взаимодействия, для которых (i) обнаружены KT(3, -1), а угол  $\Omega$  ниже референсного значения, (ii) обнаружены KT(3, -1), и угол  $\Omega$  выше референсного значения, (iii) KT(3, -1) отсутствует, а угол  $\Omega$  выше референсного значения, обозначены, соответственно, как ложноотрицательные, положительные и ложноположительные.

# 2.2.3. Кристаллохимический анализ стекинг-взаимодействий

В ряде рассмотренных выше примеров упоминаются гидрофобные межмолекулярные взаимодействия, к которым можно отнести взаимодействия С – Н... *т* и *π*... *π* (С – Н...С или С...С в терминах связевых путей или общих граней ПВД). Как видно из представленных данных, в присутствии более галогенных связей, любое прочных водородных И значение  $\Omega_{\text{KDUT}}$ характеризуется наличием большого количества или ложноположительных ложноотрицательных заключений о межмолекулярного ИЛИ наличии взаимодействия. Представляет интерес оценить, сохранится ли подобное ограничение стереоатомной модели в соединениях, химический состав которых не предполагает образование конкурирующих гидрофильных взаимодействий в кристаллической структуре.

В качестве объектов исследования были выбраны соединения, для которых конкурирующие гидрофильные взаимодействия невозможны: [Cu<sub>2</sub>(Bpy)<sub>2</sub>(B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)] [104], [{PPh<sub>3</sub>Cu}Cobdc] [173] и шесть 1-арил(гетарил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-онов [212].

# 2.2.3.1. [Cu<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>(B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)] и [{PPh<sub>3</sub>Cu}Cobdc]

В структурах [Cu<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>(B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)] [104] и [{PPh<sub>3</sub>Cu}Cobdc] [173], содержащих полиэдрические соединения бора, были обнаружены критические точки (3, -1), отвечающие межмолекулярным взаимодействиям типа  $\pi$ ... $\pi$ , C-Н..., В-Н... Н-С или С-Н... Н-С (табл. 31, 32). В рамках стереоатомной модели все они являются прямыми и характеризуются  $\Omega = 2.0 - 4.1, 2.4 - 7.6,$ 8.2 – 20.5 и 8.4 – 17.7%, соответственно. Таким образом, диводородные связи как С-Н...Н-С, так и В-Н...Н-С типов могут быть выявлены с помощью порогового значения  $\Omega \geq 10\%$ . В случае  $\pi...\pi$  взаимодействий между молекулами бипиридина или фенильных циклов, изображенных на рис. 30, надежно разделить связывающие и несвязывающие взаимодействия в рамках стереоатомной модели невозможно. Пороговое значение  $\Omega \ge 5\%$  для С–Н... $\pi$ взаимодействий выявить В [ $\{PPh_3Cu\}Cobdc$ ], 6 ИЗ 10 позволяет обнаружена KT(3, -1) 2 взаимодействий, которых для И дает ложноположительных контакта.



**Рисунок 30.** Стекинг-взаимодействия в структурах [Cu<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>(B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)] [104] и [{PPh<sub>3</sub>Cu}Cobdc] [173]. Центральная молекула показана черным. Связевые пути, обнаруженные с помощью теории АМ показаны пунктиром.

**Таблица 31.** Характеристики ρ(**r**) в KT(3, -1) для межмолекулярных взаимодействий, обнаруженных в [Cu<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>(B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)] [104].<sup>a</sup>

Взаимодействия АВ	d <sub>A-BCP</sub> ,	d <sub>BCP-B</sub> ,	Ω,	ρ( <b>r</b> ),	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}),$	V <sup>e</sup> ( <b>r</b> ),	h <sup>e</sup> ( <b>r</b> ),	E <sub>cb</sub> ,
	Å	Å	%	e Å-3	e Å-5	a.u.	a.u.	ккал/моль
B1H7A-C7	1.097	1.829	-	0.040	0.482	-0.003	0.001	-0.90
C1C15	1.654	1.646	2.5	0.040	0.458	-0.003	0.001	-0.84
C1C20	1.608	1.615	-	0.047	0.530	-0.003	0.001	-1.06
C2C16	1.676	1.650	4.1	0.040	0.434	-0.003	0.001	-0.84
C4C20	1.772	1.728	2.1	0.034	0.362	-0.002	0.001	-0.67
C8C15	1.632	1.776	3.2	0.047	0.482	-0.003	0.001	-0.92
C10C13	1.667	1.719	2.8	0.040	0.434	-0.003	0.001	-0.79
C11H1-B1	1.911	1.521	2.8	0.020	0.241	-0.001	< 0.001	-0.38
C4H8-B8	1.941	1.436	4.2	0.020	0.169	-0.001	< 0.001	-0.28
C13H8A-C8	1.602	1.250	4.8	0.054	0.627	-0.004	0.001	-1.21
B6-H6N2	1.417	1.842	5.7	0.020	0.217	-0.001	< 0.001	-0.34
B3-H3H5-B5	1.413	1.378	11.9	0.020	0.193	-0.001	< 0.001	-0.31
B1-H1H1A-C1*	1.131	1.073	15.4	0.054	0.603	-0.004	0.001	-1.25
B1-H1H8A-C8	1.361	1.309	10.1	0.020	0.241	-0.001	< 0.001	-0.41
B2-H2H13A-C13	1.105	1.056	19.2	0.054	0.554	-0.004	0.001	-1.23
В3-Н3Н4А-С4	1.269	1.020	13.0	0.054	0.578	-0.004	0.001	-1.25
B3-H3H18A-C18	1.332	1.173	12.4	0.047	0.530	-0.003	0.001	-1.03
B4-H4H12A-C12	1.411	1.326	10.8	0.020	0.241	-0.001	< 0.001	-1.42
B4-H4H20A-C20	1.098	1.021	19.5	0.061	0.603	-0.005	< 0.001	-0.38
B5-H5H11A-C11*	1.368	1.224	14.4	0.034	0.362	-0.002	< 0.001	-0.62
В7-Н7Н3А-С3	1.262	1.238	11.1	0.034	0.362	-0.002	< 0.001	-0.64
В7-Н7Н9А-С9	1.372	1.148	13.3	0.034	0.337	-0.002	< 0.001	-0.62
B7-H7H11A-C11	1.357	1.337	9.2	0.027	0.313	-0.002	< 0.001	-0.56
В7-Н7Н19А-С19	1.371	1.376	10.1	0.034	0.313	-0.002	< 0.001	-0.57
B8-H8H14A-C14	1.132	0.958	17.8	0.074	0.675	-0.005	< 0.001	-1.67
В9-Н9Н2А-С2	1.153	0.974	17.7	0.074	0.699	-0.005	0.001	-1.72
B9-H9H10A-C10*	1.181	1.050	15.7	0.054	0.530	-0.003	0.001	-1.11
B9-H9H12A-C12	1.535	1.542	8.4	0.013	0.169	-0.001	< 0.001	-0.24
B9-H9H17A-C17	1.517	1.443	8.2	0.020	0.265	-0.001	< 0.001	-0.42
B10-H10H8A-C8	1.332	1.303	11.7	0.027	0.265	-0.001	< 0.001	-0.43
В10-Н10Н9А-С9	1.481	1.230	10.2	0.027	0.337	-0.002	< 0.001	-0.55
C1-H1AH8A-C8	1.334	1.323	9.3	0.013	0.169	-0.001	< 0.001	-0.27
C3-H3AH11A-C11	1.127	1.252	13.3	0.040	0.554	-0.003	0.001	-0.98
C4-H4AH7A-C7*	1.096	1.096	16.2	0.074	1.036	-0.007	0.002	-2.15
С9-Н9АН19А-С19	1.365	1.456	8.4	0.013	0.217	-0.001	< 0.001	-0.30
C10-H10AH18A-C18	1.200	1.158	15.6	0.047	0.603	-0.004	0.001	-1.15
C14-H14AH17A-C17*	1.084	1.083	16.5	0.081	1.060	-0.007	0.002	-2.21

<sup>а</sup> Обозначения приведены в табл. 4.

**Таблица 32.** Характеристики  $\rho(\mathbf{r})$  в КТ(3, -1) для межмолекулярных взаимодействий, обнаруженных в структуре [{PPh<sub>3</sub>Cu}Cobdc] [173].<sup>a</sup>

	d(AB),	Ω,	ρ( <b>r</b> ),	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}),$	$V^{e}(\mathbf{r}),$	h <sup>e</sup> ( <b>r</b> ),	Е <sub>св</sub> ,
Взаимодействия	Å	%	e Å-3	e Å-5	a.u.	a.u.	ккал/моль
C6C6	3.670	3.1	0.004	0.010	-0.001	0.001	0.42
C7C7	3.578	2.0	0.003	0.010	-0.001	0.001	0.40
C2-H2CC19	2.791	3.3	0.006	0.021	-0.003	0.001	0.93
C1'-H1C'C20	2.608	7.6	0.005	0.027	-0.003	0.002	0.96
C5-H5AC11	3.030	5.2	0.004	0.014	-0.002	0.001	0.55
C10-H10AC17	3.208	4.7	0.002	0.010	-0.001	0.001	0.31
C12-H12AC10	3.642	2.4	0.003	0.008	-0.001	0.001	0.32
C16-H16AC5	2.930	6.4	0.003	0.012	-0.001	0.001	0.43
С17-Н17АС7	2.786	7.0	0.004	0.019	-0.002	0.001	0.68
B5-H5BC12	3.269	4.1	0.002	0.008	-0.001	< 0.001	0.28
B10-H10BC4	2.928	5.5	0.005	0.016	-0.002	0.001	0.68
B12-H12BC19	2.823	5.7	0.007	0.021	-0.003	0.001	1.05
B6'-H6B'C16	3.278	4.5	0.002	0.008	-0.001	< 0.001	0.28
B4-H4BH7A-C7	2.393	15.9	0.003	0.015	-0.001	0.001	0.47
B5-H5BH5A-C5	2.224	19.5	0.005	0.021	-0.003	0.001	0.83
B9-H9BH12A-C12	2.598	12.9	0.002	0.009	-0.001	< 0.001	0.29
B10-H10BH6A-C6	2.408	17.9	0.003	0.016	-0.002	0.001	0.56
B11-H11BH19A-C19	2.515	14.5	0.006	0.019	-0.003	0.001	0.85
B12-H12BH11A-C11	2.198	19.6	0.004	0.025	-0.003	0.002	0.85
B5'-H5B'H14A-C14	2.158	20.5	0.007	0.023	-0.003	0.001	1.06
B7'-H7B'H18A-C18	2.560	10.4	0.004	0.014	-0.002	0.001	0.57
B8'-H8B'H7A-C7	2.279	16.5	0.005	0.020	-0.002	0.001	0.77
B10'-H0B'H2C'-C2'	2.475	12.1	0.005	0.018	-0.002	0.001	0.69
B10'-H0B'H18A-C18	2.933	11.3	0.001	0.002	0.000	< 0.001	0.05
B11'-H1B'H2C-C2	2.130	15.6	0.007	0.028	-0.004	0.002	1.15
B11'-H1B'H18A-C18	2.455	12.7	0.004	0.014	-0.002	0.001	0.52
B12'-H2B'H6A-C6	2.580	14.2	0.004	0.014	-0.002	0.001	0.53
B12'-H2B'H17A-C17	2.543	14.6	0.005	0.016	-0.002	0.001	0.64
B6-H6BH1B'-B1'	2.402	12.7	0.007	0.021	-0.003	0.001	0.97
B11-H11BH9B'-B9'	2.364	15.2	0.006	0.020	-0.003	0.001	0.87
B4'-H4B'H5B'-B5'	2.297	15.5	0.005	0.019	-0.003	0.001	0.80
C4-H4AH11A-C11	2.466	12.6	0.004	0.016	-0.002	0.001	0.63
С8-Н8АН12А-С12	2.381	17.7	0.001	0.009	-0.001	0.001	0.28
C13-H13AH18A-C18	2.877	10.6	0.001	0.005	0.000	< 0.001	0.14

<sup>а</sup> Обозначения приведены в табл. 4.

## 2.2.3.2. 1-Арил(гетарил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-оны

общей формулой Винилацетиленовые кетоны  $R-CH=CH-C(O)-C\equiv C-Ph$ являются прекурсорами широкого ряда органических соединений [213] и могут проявлять нелинейнооптические свойства, поскольку обладают системой сопряженных связей и склонны кристаллизоваться в нецентросимметричных группах [212]. С целью выявления факторов, ответственных кристаллизацию за В нецентросимметричных группах, были проанализированы межмолекулярные взаимодействия в структуре шести соединений с R = Ph (VAK1), 3-FPh (VAK2), 3-BrPh (VAK3), 4-Me<sub>2</sub>NPh (VAK4), фуран-2-ил (Fur, VAK5) и тиофен-2-ил (Tph, VAK6). С помощью расчетов B3LYP/TZVP для них были получены теоретические структурные факторы, а с помощью их мультипольного уточнения – функция  $\rho(\mathbf{r})$ , которая далее была проанализирована в рамках теории АМ. Для всех шести соединений характерно наличие гидрофобных π...π, С-Н...π и С-Н...Н-С взаимодействий, характеристики которых приведены в табл. 33, а также слабых С–Н...О водородных связей. При этом водородные связи, на которые приходится не более 40% от общей энергии решетки, кристаллической играют решающую роль В образовании ацентричных кристаллов: образование водородно-связанных димеров более выгодно энергетически, чем цепочечных ассоциатов, и сопровождается появлением центра инверсии. Образование парных взаимодействий за счет комбинации гидрофобных  $\pi \dots \pi$  и С–Н $\dots \pi$  взаимодействий для этой серии соединений проиллюстрировано на рис. 31. Прежде всего, можно отметить, что стекинг-взаимодействия в рассматриваемых соединениях реализуются в виде множества С...С и С...Н взаимодействий между парами молекул. При этом, как было ранее показано на примере клатрохелатов кобальта и железа, образование изоструктурных соединений (фуран-1-ил- и теофен-1-илсодержащие соединения изоструктурны) за счет слабых невалентных взаимодействий не обязательно сопровождается возникновением тождественных связевых путей (рис. 31 e, f).

Взаимо- действие	Соединение	r, Å	Ω, %	$\rho({\bf r}), \ {\rm e} \ {\rm \AA}^{-3}$	$-\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ , e Å <sup>-5</sup>	$-V_e(\mathbf{r})$ , a.u.	Е <sub>св</sub> , ккал/моль
НО	VAK1–VAK6	2.203 - 3.006	1.7 – 18.2	< 0.012	>(-0.06)	0.001 - 0.008	0.4 - 2.6
CC	VAK1–VAK6	3.143 - 3.746	0.3 – 4.0	< 0.007	>(-0.02)	0.001-0.003	0.3 – 0.8
НС	VAK1–VAK6	2.719 - 3.707	0.5 - 9.3	< 0.007	>(-0.02)	0.001-0.003	0.2 - 1.4
НН	VAK1–VAK6	2.260 - 3.076	3.4 - 17.2	< 0.007	>(-0.03)	0.001-0.003	0.2 - 0.9
HS	VAK6	3.216 - 3.531	4.6 - 7.4	< 0.005	>(-0.01)	0.002	0.6 - 0.7
HBr	VAK3	2.944 - 3.686	4.4 - 12.4	< 0.007	>(-0.02)	0.003	0.6 - 1.0
BrBr	VAK3	4.133 - 4.401	1.4 - 1.7	< 0.003	>(-0.01)	0.001	0.2 - 0.4
NO	VAK4	3.121	1.4	< 0.008	>(-0.03)	0.004	1.2
HN	VAK4	3.139	6.1	< 0.008	>(-0.03)	0.001	0.6
HF	VAK2	2.395 - 2.542	15.7 – 15.9	< 0.004	>(-0.02)	0.002–0.004	0.7 – 1.2
CF	VAK <b>2</b>	3.293 - 3.362	4.7 – 6.4	< 0.004	>(-0.02)	0.001-0.002	0.6-0.7

**Таблица 33.** Свойства функции ρ(**r**) в КТ (3, -1) для межмолекулярных взаимодействий в структуре VAK1–VAK6.<sup>a</sup>

<sup>а</sup> Обозначения приведены в табл. 4.



VAK5

VAK6

**Рисунок 31.** Парные гидрофобные  $\pi...\pi$  и С–Н... $\pi$  взаимодействия в структуре 1-арил(гетарил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-онов по данным теории АМ (связевые пути показаны пунктиром).

Некоторые данные сравнительного анализа стереоатомной модели и теории AM, показанные в табл. 33, свидетельствуют, что лишь для водородных связей H...F и H...N значения телесного угла имеют ненулевые значения, тогда как для остальных взаимодействий, выявленных с помощью теории AM, телесный угол  $\Omega$  может принимать значения, близкие к 0. Более того, взаимодействия O1...C13<sup>i</sup> (i: x–1, y, z), C6...C15<sup>ii</sup> (ii: 2–x, 2–y, –z) в структуре VAK1, C13...H18A<sup>iii</sup> (iii: x; 1/2–y, –1/2+z) в структуре VAK4, C1...C4iv (iv: x, –y, –1/2+z), C14...H11v (v: –1/2+x, –1/2–y, –1/2+z) в структуре

VAK6 относятся к непрямым в терминах стереоатомной модели. Суммарные данные, касающиеся точности оценки основных типов прямых взаимодействий в структуре 1-арил(гетарил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-онов приведены в табл. 34. Характерной особенностью полученных данных является вновь подтвержденная возможность поиска слабых водородных и диводородных связей в рамках стереоатомной модели на основании величины критического телесного угла. Для стекинг- и С-Н...С взаимодействий, наоборот, выявление связывающих взаимодействий с помощью критического телесного угла оказалось невозможным. Прежде всего, им отвечают значения  $\Omega(C...C) \le 5\%$  и  $\Omega(H...C) \le 10\%$ . При 5%  $\le \Omega(H...C) \le 10\%$  половина взаимодействий определяются как ложноотрицательные. Снижение величины критического телесного угла до  $1.5\% \leq \Omega(H...C) \leq 5\%$  приводит как к увеличению числа положительных результатов И почти полному исчезновению ложноотрицательных, но и, к сожалению, к существенному росту числа ложноположительных заключений о природе связывания.

**Таблица 34.** Зависимость между «прямыми» взаимодействиями с большими значениями телесного угла и наличием КТ(3, -1) в структуре 1-арил(гетарил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-онов.<sup>1</sup>

Ω,	Взаимодействие	Ложно- отрицательные	Положительные	Ложно-
%		отрицательные		положительные
1.5	CC	4	14	23
	C–H…C	3	66	112
5	С–НО	1	27	2
	CC	18	0	0
	С–НС	37	32	6
	С–НН–С	2	51	33
	Всего	58	110	41
10	С–НО	14	14	0
	CC	18	0	0
	С–НС	69	0	0
	С–НН–С	23	30	0
	Всего	124	44	0

<sup>1</sup> Межатомные взаимодействия, для которых (i) обнаружены KT(3, -1), а угол  $\Omega$  ниже референсного значения, (ii) обнаружены KT(3, -1), и угол  $\Omega$  выше референсного значения, (iii) KT(3, -1) отсутствует, а угол  $\Omega$  выше референсного значения, обозначены, соответственно, как ложно отрицательные, положительные и ложноположительные.

Таким образом, связывающие стекинг-взаимодействия, также как С-Н...π контакты не могут быть выявлены с помощью СМСКВ среди всех контактов этого типа, однако для слабых взаимодействий этого типа образование связевой критической точки и связевого пути между конкретной парой атомов можно считать вторичным феноменом по отношению к образованию парного взаимодействия двух молекул [214]. Этот факт является одной из причин появления ряда новых функций анализа электронной плотности, таких как RDG (reduced density gradient [215–217]). В случае, когда молекулярная упаковка образована преимущественно слабыми ненаправленными взаимодействиями, более разумно анализировать парные межмолекулярные взаимодействия и упаковку молекул в целом, а не межатомные взаимодействия. При анализе стекинг-взаимодействий следует учитывать, что в рамках СМСКВ межатомная поверхность проходит строго посередине между двумя атомами перпендикулярно их линии связи, тогда как в рамках теории АМ она смещена в сторону одного из химически неэквивалентных атомов. В случае связей С-Н это смещение выражено сильно, поэтому площадь поверхности молекулярного полиэдра ВД, которая приходится на взаимодействия атомов углерода, сильно занижена по сравнению с ожидаемой для теории АМ. В этом случае можно предложить анализировать вклад в молекулярную поверхность не только атома углерода, но и связанных с ним атомов водорода. В поддержку данной точки зрения можно привести рис. 31, на котором видно, что во многих случаях парные взаимодействия С...С наблюдаются наряду с взаимодействиями Н...С или H...H.

# 2.2.3.3. Особенности межмолекулярных взаимодействий в фоточувствительных соединениях 4,4'-бипиридилэтилена

Твердофазные реакции являются одним из способов синтеза органических и координационных соединений, уникальность которого заключается в фиксируемом размещении реагентов в начальной стадии [218–

220]. В отличие от реакций в растворах, реакции в твердом теле возникают далеко не всегда, а, если возникают, то протекают в сторону только одного из нескольких возможных продуктов реакции [221,222]. Так. для фотохимической реакции [2+2] циклоприсоединения хорошо известно, что в твердом теле она возможна, если расстояние d между связями C=C не 4.2Å; также превышает желательно копланарное И параллельное расположение этих фрагментов ( $\theta = 0^{\circ}, \theta_1 = 90^{\circ}, \theta_2 = 90^{\circ},$  схема 2) [223]. Следовательно, поиск по Кембриджской базе структурных данных всех соединений, характеризующихся "удачным" расположением двойных связей, мог бы облегчить поиск прекурсоров для твердофазных реакций. Однако даже в этом случае протекание реакции не гарантировано, возможно потому, что подобный геометрический поход не учитывает экранирование реакционных групп другими атомами и группами атомов.



Схема 2. Схематическое расположение этиленовых фрагментов друг относительно друга и геометрические параметры, характеризующие это расположение.

Логично предположить, что при наличии связевой критической точки, отвечающей наличию  $\pi$ ... $\pi$  взаимодействия между реакционно-способными атомами углерода, и соответствующего связевого пути последний будет которому В случае фотоинициации пойлет служить каналом, ПО перераспределение электронной плотности. Действительно, наличие такого связевого пути между двумя реакционными фрагментами ранее было подтверждено для транс-коричной и кумарин-3-карбоновой кислот [192]. Несмотря на то, что выше мы показали, что в общем случае стереоатомная модель сталкивается с ограничениями при анализе стекинг взаимодействий, было особенностей нами проведено исследование дополнительно распределения электронной плотности в области реакционноспособных

олефиновых фрагментов и способность стереоатомной модели строения вещества оценить возможность протекания такой реакции. Объектами исследования были выбраны соединения, содержащие 4,4'-бипиридилэтилен (bpe), а именно: {[ZnBpe(Me<sub>2</sub>Mal)]  $\cdot$  H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub>, [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Bpe<sub>2</sub>](HEt<sub>2</sub>Mal)<sub>2</sub> и (H<sub>2</sub>bpe)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Синтез { $[Znbpe(Me_2mal)]$  · H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> и  $[Zn(H_2O)_4bpe](HEt_2mal)_2$  описан в работе [224]. Для этих соединений методами РСтА, порошковой рентгеновской дифракции и <sup>1</sup>Н ЯМР подтверждено протекание реакции [2+2] типу  $3D \rightarrow 3D$ (получение "сверхсшитого" присоединения по координационного полимера с новой топологией) и 0D->1D (замыкание островных комплексов в цепь), соответственно. Взаимное расположение молекул *bpe* в кристаллах { $[Znbpe(Me_2mal)] \cdot H_2O$ } и  $[Zn(H_2O)_4bpe](HEt_2mal)_2$ демонстрирует два разных случая их взаимной ориентации и его эффект на продукт реакции (рис. 32). Значение d (расстояние между центрами двойных связей) в кристалле первого соединения составляет 4.14 Å, а величина углов θ,  $\theta_1$  и  $\theta_2 - 28$ , 77 и 80°, что весьма далеко от оптимальных 0, 90 и 90°. Соответствующие значения для кристаллов второго соединения составляют 3.74 Å, 0, 71 и 89°, что гораздо ближе к оптимальным параметрам и может быть одной из причин почти полной конверсии молекул 1,2-бис(4-пиридил)этилена 1,2,3,4-тетракис(4-пиридил)циклобутан В в отличие от соединения  $\{[Znbpe(Me_2mal)] \cdot H_2O\}_n$ . Заметим также, что исходное расположение атомов водорода при двойной связи друг над другом в этих комплексах приводит к получению разных изомеров 1,2,3,4-тетракис(4-пиридил)циклобутана (tpcb): *rctc* и *rctt*, соответственно.



**Рисунок 32.** Взаимное расположение молекул *bpe* в кристаллах  $\{[Znbpe(Me_2mal)] \cdot H_2O\}_n$  (**a**) и  $[Zn(H_2O)_4bpe](HEt_2mal)_2$  (**c**) Пунктиром изображены межмолекулярные связи, для которых теорией AM подтверждено наличие KT(3, -1). Площадь поверхности молекулярного полиэдра BД, общая для этиленовых фрагментов двух молекул *bpe* в кристаллах  $\{[Znbpe(Me_2mal)] \cdot H_2O\}_n$  (**b**) и  $[Zn(H_2O)_4bpe](HEt_2mal)_2$  (**d**) Этиленовые фрагменты выделены черным.

Результаты анализа межмолекулярных взаимодействий, в которых участвуют атомы углерода этиленового фрагмента, в рамках теории AM, также представлены в табл. 35. Согласно полученным данным, молекулы *bpe* действительно участвуют в образовании  $\pi$ ... $\pi$  взаимодействий за счет атомов углерода этиленовых фрагментов и гетероциклов. Ни в одном из двух соединений не было обнаружено образование четырехчленных циклов как комбинации двух ковалентных (обобществленных в терминах AM) и двух межмолекулярных (взаимодействий закрытых оболочек) контактов с участием атомов углерода этиленового фрагмента. В соединениях {[Zn*bpe*(Me<sub>2</sub>mal)] · H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> и [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>*bpe*](HEt<sub>2</sub>mal)<sub>2</sub> вместо этого реализуются семи- и пятичленные циклы, соответственно (рис. 32, а, с). Можно предположить, что отсутствие четырехчленных циклов обусловлено либо непараллельным (в

{[Znbpe(Me<sub>2</sub>mal)] •  $H_2O_n$ соединении ИЛИ сдвинутым **(B**  $[Zn(H_2O)_4bpe](HEt_2mal)_2)$  расположением молекул *bpe* друг относительно незначительной кривизной электронной либо плотности друга, над двойной связи. На рис. 32, b,d изображена общая поверхностью межмолекулярная поверхность для соседних молекул bpe в структурах комплексов. Для соединения { $[Znbpe(Me_2mal)] \cdot H_2O_n$  общая площадь контактов равна всего 3.9 Å<sup>2</sup> (всего 1.6% от общей молекулярной поверхности) где на долю взаимодействий С...С, С...Н и Н...Н приходится, соответственно, 0.7, 2.8 и 0.4 Å<sup>2</sup>. Для соединения [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>*bpe*](HEt<sub>2</sub>mal)<sub>2</sub> площадь контактов выше (5.9 Å<sup>2</sup> и 2.5 % от общей молекулярной поверхности) и складывается из взаимодействий С...С, и С...Н (0.9 и 5.0 Å<sup>2</sup>).

**Таблица 35.** Топологические характеристики  $\pi...\pi$  взаимодействий в структуре {[Zn*bpe*(Me<sub>2</sub>mal)] · H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> и [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>*bpe*](HEt<sub>2</sub>mal)<sub>2</sub>.<sup>a</sup>

Связь	r(CC), Å	$\rho(\mathbf{r}), e Å^{-3}$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ , e Å <sup>-5</sup>	$V^{e}(\mathbf{r})$ , a.u.	$h^{e}(\mathbf{r})$ , a.u.	Есв			
			P(1), 11			ккал/моль			
	$\{[Znbpe(Me_2mal)] \cdot H_2O\}_n$								
C6C9a	3.586	0.05	0.52	0.004	0.0045	1.10			
C7C3b	3.862	0.04	0.40	0.003	0.0033	0.79			
$[Zn(H_2O)_4bpe](HEt_2mal)_2$									
C5C5	3.524	0.03	0.32	0.002	0.003	0.55			
C4C9	3.417	0.03	0.37	0.002	0.003	0.66			
C7C3b C5C5 C4C9	3.862 3.524 3.417	0.04 [Zn 0.03 0.03	0.40 (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> <i>bpe</i> ](HEt 0.32 0.37	0.003 2mal)2 0.002 0.002	0.0033 0.003 0.003	0.79 0.55 0.66			

<sup>а</sup> Обозначения приведены в табл. 4.

В структуре (H<sub>2</sub>bpe)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> как и в комплексах цинка отсутствуют связевые пути, отвечающие межмолекулярным взаимодействиям олефиновых групп (рис. 26). Вместо них наблюдаются  $\pi$ ... $\pi$  взаимодействия соседних атомов, дополнительно поддержанных взаимодействиями атомов С...С и N...С пиридиновых колец, а также два взаимодействия H6...C6 (табл. 21) с участием олефиновых фрагментов. В целом, эти взаимодействия могут служить каналами перераспределения электронной плотности в ходе твердофазной реакции. Однако, тот факт, что в их образовании не участвуют атомы, между которыми возникает новая связь, свидетельствует о том, что при анализе исходного состояния полезным может быть анализ не отдельных

межмолекулярной связевых путей, а поверхности В целом И соответствующие методы ее анализа. Например, это может быть анализ безразмерной функции RDG. Как правило, для прочных межмолекулярных взаимодействий, таких как классические водородные связи, максимумы RDG функции имеют форму расположенного диска, между взаимодействующими атомами, a значение  $\lambda_2$  отрицательно, что свидетельствует о связывающем характере водородных связей. Наоборот, для слабых диводородных связей Н...Н характерна довольно большая площады поверхности RDG и значения  $\lambda_2$ , близкие к нулю (чуть более положительные или отрицательные). На рис. 33 изображена межмолекулярная поверхность между двумя катионами в структуре (H<sub>2</sub>bpe)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в виде 3D поверхности RDG и общей поверхности МПВД для олефиновых групп. Как видно из рис. 33, стереоатомная модель недооценивает площадь поверхности взаимодействующих молекул (5 Å<sup>2</sup>) но в целом подтверждает возможность протекания твердофазной реакции.



**(b)** 

Рисунок 33. (a) 3D изоповерхность RDG (0.6 a.u.), окрашенная в соответствии со знаком функции λ<sub>2</sub>(ρ) и показывающая перекрывание стекинг-взаимодействий между двумя катионами. (b) Молекулярная поверхность полиэдров BД катионов, общая для двух олефиновых групп.

Полученные нами данные о наличии общей межмолекулярной поверхности между реакционноспособными олефиновыми группами в дальнейшем можно использовать для поиска фоточувствительных

соединений, перспективных для проведения твердофазных реакций. Так, например, нами было показано, что комплекс [Zn<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(Amal)<sub>2</sub>(bpe)] (H<sub>2</sub>Amal = аллилмалоновая кислота, bpe = 1,2-бис(пирид-4-ил)этилен) характеризуется взаимным расположением олефиновых групп, далеким от оптимального (расстояние между центрами аллильной и этиленовой групп составляет 3.957(4) Å, а угол между их плоскостями 23.6(3)°) [225]. Вместе с тем, эти фрагменты имеют существенно ненулевое перекрывание в области С=С связей из молекулярных полиэдров ВД (рис. 34, а), что говорит о возможности протекания реакции фотоциклоприсоединения. Действительно, по данным рентгеноструктурного анализа при облучении монокристаллов данного комплекса ультрафиолетовым в течение 16 часов была зарегистрирована 75% 2-(((1R,2S,3S)-2,3-ди(пириди-4бипиридилэтилена конверсия В ил)циклобутил)метил)малонат) (Bpcbmal) с образованием комплекса состава  $[Zn_2(H_2O)_2(Amal)_{1,25}(Bpcbmal)_{0,75}(bpe)_{0,25}]$ . По данным <sup>1</sup>Н ЯМР спектроскопии дальнейшее облучение увеличивает конверсию, однако вызывает полное разрушение монокристаллов. Полученная рацемическая смесь ДВУХ несимметричного (1R,2S,3S)-замещенного энантиомеров циклобутана демонстрирует потенциальные возможности применения твердофазных реакций в синтезе несимметричных производных циклобутана.



Рисунок 34. Фрагмент кристаллической структуры (а) [Zn<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(Amal)<sub>2</sub>(bpe)] [225] и (b) [Cu<sub>4</sub>(bpe)<sub>3</sub>mal<sub>4</sub>] · 6H<sub>2</sub>O [226], показывающий общую молекулярную поверхность полиэдров ВД двух олефиновых групп.

В комплексе  $[Cu_4(bpe)_3mal_4] \cdot 6H_2O$  [226] молекулы bpe чередуются, образуя стопки с перпендикулярным и параллельным расположением олефиновых фрагментов, центры которых находятся на расстоянии 3.611(3) и 3.729(3) Å (рис. 34, b). Более близко расположенным группам отвечает большая общая площадь молекулярного полиэдра ВД (7.0 и 6.4 Å<sup>3</sup>) Взаимодействие перпендикулярных фрагментов –С18=С19- и –С12=С12должно привести к появлению *rtct* изомера tpcb, а двух параллельных фрагментов (--С18=С19-) – к *rctt* изомеру. Облучение кристалла  $[Cu_4(bpe)_3mal_4] \cdot 6H_2O$  ультрафиолетовым излучением в течение 6 часов подтвердило протекание [2+2] циклоприсоединения с полной конверсией параллельных олефиновых групп с образованием только rctt-tpcb в качестве продукта фотореакции. Состав полученного комплекса  $[Cu_4(bpe)(tpcb)mal_4]$ . 6H<sub>2</sub>O.

#### 2.3. Молекулярные координационные числа

В предыдущих главах было продемонстрировано хорошее согласие между результатами кристаллохимического анализа в рамках теории АМ и стереоатомной модели строения веществ в области выявления таких межмолекулярных взаимодействий как агостические контакты, сильные и слабые водородные связи и диводородные связи. Однако, для галогенных, стекинг- и С-Н...С взаимодействий разделить связывающие взаимодействия и вынужденные контакты в рамках стереоатомной модели не представляется галогенных взаимодействий возможным (для достаточно надежным критерием оказывается геометрический подход, приведенный в работе [202]. В связи с этим возникает вопрос, насколько хорошо в рамках различных подходов удается установить общее число молекул окружения (МКЧ).

Для некоторых из рассмотренных выше молекулярных кристаллов уже упоминалось, что, несмотря на расхождения в том, какие из слабых межмолекулярных взаимодействий считаются связывающими в рамках стереоатомной модели строения кристаллических веществ и теории AM, МКЧ

в рамках двух приближений совпадает. Вопрос определения МКЧ для молекулярных кристаллов является принципиально важным для понимания факторов, ответственных за формирование кристаллической упаковки. Так, вывод А.И. Китайгородского о том, что соединения данного рода стремятся образовать плотнейшие упаковки был сделан на основании анализа нескольких сотен кристаллических структур и преобладания в них МКЧ = 12 [227]. Однако более поздние работы В.А. Блатова и Е.В. Пересыпкиной показали, что для молекулярных кристаллов как органического, так и неорганического происхождения более характерно МКЧ = 14, что является признаком их стремления образовать наиболее равномерную упаковку [39,228]. В связи с этим представляет интерес сравнить, какова точность определения МКЧ в рамках стереоатомной модели и поверхностей Хиршфельда по сравнению с теорией АМ. Результаты сравнительного анализа МКЧ для семнадцати молекулярных кристаллов, определенных с помощью различных методов кристаллохимического анализа, приведены в табл. 36. Отметим, что по сравнению с более ранними версиями CrystalExplorer, в которых результат оценки МКЧ с помощью поверхностей Хиршфельда был существенно занижен [153], расчеты в CrystalExplorer17 приводят к значениям МКЧ близким к таковым, полученным с помощью теории АМ (табл. 36). Тем не менее, в целом, оно меньше или равно таковому для МКЧ<sub>АМ</sub>. Наибольшие отличия наблюдаются для [Cu<sub>2</sub>(HPzOx)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>] (МКЧ<sub>АМ</sub> и МКЧ<sub>ПХ</sub> равны 14 и 8) и Thp-CH=CH-C(O)-C=C-Ph (16 против 9). Значения МКЧ<sub>ПВЛ</sub>, установленные в рамках стереоатомной модели с учетом всех граней, включая минорные, равны или превышают МКЧАМ. Наибольшее отклонение найдено для [{PPh<sub>3</sub>Cu}Cobdc], для которого МКЧ<sub>АМ</sub> и МКЧ<sub>ПВД</sub> равны 13 и 16. Если исключить из рассмотрения минорные грани, то МКЧ в ряде случаев понижается, и МКЧ<sub>АМ</sub> и МКЧ<sub>ПВЛ</sub> совпадают лишь для половины охарактеризованных соединений.

# Таблица 36. Определение молекулярного координационного числа

некоторых молекулярных к	ристаллов с помощью	различных методов.
--------------------------	---------------------	--------------------

Соединение	Метод определения МКЧ				
	Теория	Стерес	ратомная модель	Поверхности	
	AM	ПВД	Сглаженный ПВД <sup>а</sup>	Хиршфельда	
[Cu <sub>2</sub> (HPzOx) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Py <sub>2</sub> ]	14	16	16	8	
[Sn(Saldbh)Cl <sub>3</sub> ]	13	16	14	13	
[Sn <sub>2</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OPh) <sub>2</sub> ]	14	14	14	14	
Co(Cl <sub>2</sub> Gm) <sub>3</sub> (BCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	14	14	14	14	
Fe(Cl <sub>2</sub> Gm) <sub>3</sub> (BCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , моноклинный С	14	14	14	13	
Fe(Cl <sub>2</sub> Gm) <sub>3</sub> (BCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , моноклинный Р	14	14	14	14	
$[Cu_2(Bpy)_2(B_{10}H_{10})]$	16	18	16	14	
[{PPh <sub>3</sub> Cu}Cobdc]	13	16	16	12	
AbirAc	13	14	14	12	
Bic	14	15	15	14	
Lam	14	14	14	14	
Ph-CH=CH-C(O)-C=C-Ph	14	14	13	13	
(3-FPh)-CH=CH-C(O)-C=C-Ph	14	14	13	14	
(4-Me <sub>2</sub> NPh)-CH=CH-C(O)-C=C-Ph	14	14	11	10	
Fur-CH=CH-C(O)-C=C-Ph	16	16	16	12	
(3-BrPh)-CH=CH-C(O)-C=C-Ph	14	14	12	11	
Thp-CH=CH-C(O)-C=C-Ph	16	16	16	9	

<sup>а</sup> Сглаженные полиэдры ВД построены с игнорированием граней с  $\Omega \leq 5\%$ .

В целом стереоатомная модель и поверхности Хиршфельда позволили правильно установить МКЧ (результат совпадает с данными теории AM) в 63 и 31% случаев. Применение «сглаженных» молекулярных полиэдров ВД занижает молекулярное координационное число, особенно для группы винилацетиленовых кетонов, структура которых образована ван-дерваальсовыми взаимодействиями и слабыми водородными связями. Наиболее распространенным МКЧ является 14, характерное для наиболее равномерных упаковок. Таким образом, несмотря на то, что стереоатомная модель строения вещества и поверхности Хиршфельда описывают молекулярную поверхность соединения без уточнения, какие из межатомных взаимодействий являются связывающими, а какие – вынужденными, они позволяют с единых позиций выявить пары молекул, связанные в кристалле не только прочными направленными взаимодействиями, но и слабыми ненаправленными. В целом такой подход к кристаллохимическому анализу парных взаимодействий следует направлению, заданному А. Гавеззотти (А. Gavezzotti), который предостерегает от чрезмерного увлечения анализом конкретных межатомных взаимодействий, связывающих молекулу с ее окружением, или поиском структурообразующих контактов [214].

Удовлетворительное согласие результатов кристаллохимического анализа по выявлению парных межатомных и межмолекулярных взаимодействий позволяет поставить вопрос о взаимном соответствии количественных дескрипторов (помимо МКЧ), описывающих область действия атома или молекулы в кристалле, который рассматривается в следующей главе.

# Глава 3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ДАННЫЕ, ПОЛУЧАЕМЫЕ В РАМКАХ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ

Параметры атомного домена являются важнейшими характеристиками практической атома, с точки зрения позволяющими выявить И проанализировать различные электронные эффекты, такие как изменение объема и/или формы в зависимости от периода, группы, валентного состояния, координационного числа, спинового состояния атома, природы атомов окружения, внешних условий и т.д.. В рамках теории АМ атомный объем функции определяют интегрированием  $\rho(\mathbf{r})$ области пространства, ограниченной поверхностью нулевого потока. Соответственно, смещение поверхности нулевого потока к одному из двух взаимодействующих атомов, зависящее от их электроотрицательности, валентного и спинового состояния, отражается и на объеме атомов. В частности, было показано, что при переходе иона железа(II) в структуре  $Fe(NCS)_2(N_6C_4H_4)_2$  из низко-спинового в высокоспиновое состояние объем его атомного домена V<sub>AM</sub> увеличивается от 8.6 до 11.0 Å<sup>3</sup> [229]. Для серии соединений состава  $M(C_4O_4)(H_2O)_4$  (M = Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) установлено сжатие атомных объемов (соответственно, 9.3, 9.1, 8.4 и 8.9 Å<sup>3</sup>) при увеличении заряда ядра в периоде [230]. А для иона кобальта(II) в октаэдрическом окружении разного химического состава, O<sub>6</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>5</sub>O, V<sub>AM</sub> принимает значения, соответственно, 9.1, 11.2 и 7.2 Å<sup>3</sup>. Аналогичные тренды, такие как зависимость объема полиэдра Вороного-Дирихле атомакомплексообразователя V<sub>BД</sub> от его валентного состояния и природы атомов окружения, хорошо известны, что позволяет использовать величину V<sub>ВЛ</sub>, например, для оценки валентного состояния катиона металла [2,10,151]. Однако другие, выявленные в рамках стереоатомной модели строения веществ факты, такие как: независимость объема атома-комплексообразователя от координационного числа или объема атома неметалла от природы атомов окружения и, следовательно, переносимость этой величины в разные системы, для теории АМ не проверялись. Поэтому представляет интерес оценить разницу в объемах атомов, функциональных групп, ионов и молекул,

определяемых различными кристаллохимическими подходами, и по возможности – проверить тренды, сопровождающие изменение валентного или электронного состояния самого атома или атомов его окружения.

## 3.1. Атомные (ионные) объемы в различных приближениях

Прежде всего рассмотрим разницу в области действия ионов металлов и неметаллов на примере комплекса молибдена  $(C_4H_{12}N_2)(C_4H_{11}N_2)_2[Mo(CN)_8]$ [155]. Для СМСКВ и теории АМ объектами сравнительного анализа могут быть атомные и молекулярные объемы любых структурных единиц, для разбиения Хиршфельда – молекулярные объемы катионов и аниона и атомный домен катиона металла. Положение КТ(3, -1) как для внутри- так и для межмолекулярных связей приведено в табл. 37. С учетом того, что находятся критические точки связей Mo-C почти на середине соответствующих связевых путей (табл. 37), неудивительно, что и объем полиэдра  $V_{BI}(Mo) = 8.5 \text{ Å}^3$  или атомного домена, ограниченного поверхностью Хиршфельда  $V_{\Pi X}(Mo) = 10.5 \text{ Å}^3$ , удовлетворительно согласуется с  $V_{AM}(Mo) =$ 11.5 Å<sup>3</sup> (табл. 38). Разницу величин  $V_{BД}$  и  $V_{AM}$  можно отнести как к незначительному сдвигу поверхности нулевого потока от середины межатомных расстояний, так и к ее непланарности (в отличие от граней полиэдра ВД катиона молибдена). Согласно полученным данным, в случае обобществленных взаимодействий положение критической точки связи явным образом зависит от природы взаимодействующих атомов (табл. 37). Как следовало ожидать, в случае связи С-С критическая точка связи И расположена посередине соответствующего отрезка, тогда как для связей N-С, N≡С, С-Н и N-Н КТ(3, -1) на 6 - 22% смещена в сторону менее электроотрицательного атома. Данный факт находит свое отражение в том, что для атомов углерода, водорода и азота  $V_{BJ} \neq V_{AM}$  (табл. 38). Вместе с тем, в случае связей промежуточного типа и взаимодействий закрытых оболочек смещение менее выражено (0% для взаимодействий N...N и H...H и ~ 10% для остальных контактов). Поскольку поверхность нулевого потока непланарна и не всегда проходит через середины межатомных расстояний, оценка объемов структурных единиц (катиона и анионов), образующих данную соль, в рамках стереоатомной модели дает отклонение 15 – 30% относительно величин, полученных в рамках теории AM. Так, для  $[Mo(CN)_8]^4$ ,  $C_4H_{11}N_2^+$  и  $C_4H_{12}N_2^{2+}$  V<sub>BД</sub> составляет 186, 141 и 144 Å<sup>3</sup>, тогда как V<sub>AM</sub> равен, соответственно, 260, 118 и 113 Å<sup>3</sup>. В случае молекулярных поверхностей Хиршфельда соответствующие величины V<sub>ПХ</sub> равны 240, 118 и 120 Å<sup>3</sup>, что составляет разницу не более чем на 8 % относительно объема V<sub>AM</sub>.

**Таблица 37.** Положение КТ(3, -1) в (C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[Mo(CN)<sub>8</sub>] [155].<sup>a</sup>

A–Y	r(A-KT) / r(A-Y)	
Связи А–Х		
Mo–C	0.52(1)	
N≡C	0.66(1)	
N–C	0.56(1)	
C–C	0.50(2)	
N–H	0.72(3)	
С–Н	0.65(2)	
Межмолекулярные контакты АZ		
NH	0.60(3)	
NN	0.50	
СН	0.60(2)	
НН	0.49(1)	

<sup>а</sup> r(A–KT)) – расстояние от атома A до KT(3, –1) связи A–X или A...Z; r(A–Y) – межатомное расстояние.

 Таблица 38.
 Объемы
 атомных
 доменов
 в
 структуре

 (C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[Mo(CN)<sub>8</sub>] [155].<sup>a</sup>

Атом	$V_{AM}$ , Å <sup>3</sup>	V <sub>ВД</sub> , Å <sup>3</sup>
Mo1	11.5	8.5
N (анион)	20.6 (13)	11.1 (1)
N (катион)	10.6 (13)	3.6 (7)
С (анион)	10.5 (4)	11.1 (5)
С (катион)	8.0 (1)	3.5 (1)
H(N)	3.0 (5)	9.6 (9)
H(C)	6.6 (7)	11.2 (9)

<sup>а</sup>  $V_{AM}$  – объем атомного домена, рассчитанный в рамках теории AM;  $V_{BJ}$  – объем полиэдра ВД атома.

Как видно из рассмотренного примера, для неметаллов KT(3, -1) для обобществленных взаимодействий заметно сдвинута к одному из атомов, что должно означать существенную разницу в объемах атомных доменов, оцененных с помощью теории AM и стереоатомной модели. Однако в случае взаимодействий закрытых оболочек и взаимодействий промежуточного типа положение KT(3, -1) позволяет предположить более хорошее соответствие между результатами оценки объема в рамках двух теорий. Сравним более подробно область действия атомов металлов и неметаллов, ионов и молекул в рамках различных приближений.

#### 3.1.1. Объем ионов неметаллов

Поскольку количество охарактеризованных нами комплексов относительно невелико, в качестве объектов исследования были также использованы литературные данные об областях действия атомов, ионов и молекул, полученные в рамках теории АМ на основании экспериментальных данных. В Кембриджской базе данных о кристаллическом строении органических, элементорганических и координационных соединений 130 σ-и π-комплексов отмечены как соединения, охарактеризованные с помощью мультипольного уточнения рентгеноструктурных данных, полученных с помощью прецизионных экспериментов. Однако лишь для некоторых из них в публикации приведены данные об интегральных параметрах атомов. В результате зависимость между V<sub>BД</sub> и V<sub>AM</sub> удалось построить для атомов водорода (25 соединений, 382 независимых атома), бора (6 соединений, 34 атома), углерода (30 комплексов, 348 атомов), азота (17 соединений, 63 атома), кислорода (24 соединения, 142 атома), фтора (3 соединения, 6 атомов), хлора (6 соединений, 25 атомов), фосфора (3 соединения, 4 атома) и серы (4 соединения, 4 атома). Анализ атомных доменов с помощью поверхностей Хиршфельда для атомов неметаллов не проводился.

Результаты сравнения приведены на рис. 35. Полученные данные свидетельствуют, что прямая пропорциональность между значениями V<sub>BД</sub> и

V<sub>AM</sub> отсутствует. Тем не менее, обе величины подтверждают, что более электроотрицательные атомы (хлор, фтор и кислород) имеют больший объем, чем менее электроотрицательные атомы того же периода. Из всех элементов наибольшая разница между V<sub>BД</sub> и V<sub>AM</sub> наблюдается для атомов водорода, что смещением межатомной поверхности В сторону связано co менее электроотрицательного атома: в результате величина V<sub>ВЛ</sub> для атомов водорода существенно выше, чем значение  $V_{AM}$ . Так, среднее отклонение величины  $V_{BJ}$ от V<sub>AM</sub> для атомов H, B, C, N, O, F, Cl, P и S составляет 127, 56, 40, 26, 28, 2, 29, 10 и 19% и в целом снижается с увеличением заряда ядра. Максимальная разница объемов V<sub>BI</sub> и V<sub>AM</sub> в этом же ряду равна 9.8, 2.7, 1.9, 0.7, 0.7, 0.03, 0.5, 0.2, 0.3 раз и также снижается от более легких к более тяжелым атомам. Таким образом, стереоатомная модель строения вещества существенно переоценивает объем легких атомов по сравнению с теорией АМ [231].



**Рисунок 35.** Отношение  $V_{BJ}(V_{AM})$  (Å<sup>3</sup>) для атомов неметаллов в структуре комплексов, для которых получено экспериментальное распределение  $\rho(\mathbf{r})$ .

Отметим также разную «чувствительность» двух моделей к атомам окружения, гибридизации или заряду на атоме. Так, значение  $V_{AM}$  атомов водорода имеет три максимума, расположенных на 2.7, 6.3 и 11.5 Å<sup>3</sup>, которые отвечают атомам с разным зарядом (рис. 36, а). Это, соответственно, атомы водорода с частично положительным зарядом, связанные с атомами кислорода или азота, почти нейтральные атомы, связанные с атомами углерода, и

частично-отрицательно заряженные атомы водорода при атомах бора, образующих полиэдрические кластеры. При этом значения  $V_{BД}$  образуют распределение с одним выраженным максимумом на 12.3 Å<sup>3</sup> (рис. 36, b). Для атомов углерода ситуация обратная: гистограммы распределения значений  $V_{AM}$  и  $V_{BД}$  образуют два и три максимума, соответственно (рис. 36, c,d). В последнем случае наименьшие значения  $V_{BД}$  отвечают sp<sup>3</sup>-гибридизованным атомам, наиболее выраженный максимум – sp<sup>2</sup>-гибридизованным атомам, а наибольшие значения – как правило, sp-гибридизованным атомам в диатомных CO и CN<sup>-</sup> лигандах.





(c) (d) Рисунок 36. Гистограмма распределения величин V<sub>AM</sub> (a, c) V<sub>BД</sub> (b, d) (Å<sup>3</sup>)для атомов водорода (a, b) и углерода (c, d).

# 3.1.2. Объем ионов металлов

Сравнительный анализ области действия атомовкомплексообразователей проводился для 45 комплексов, охарактеризованных нами или опубликованных в литературных источниках, которые содержат в сумме 65 независимых ионов металла. Среди них присутствуют s- (K, Cs), p-

(Ga, Sn), d- (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Au) и f-элементы (Nd, Eu, Tb, U) в различных степенях окисления. Общий вид зависимости  $V_{BД}$  или  $V_{\Pi X}$  от  $V_{AM}$  приведен на рис. 37, a,b, соответственно.



Рисунок 37. Зависимость (а)  $V_{BZ}$  и (b)  $V_{\Pi X}$  от  $V_{AM}$  (Å<sup>3</sup>) для 65 ионов металла. Красным выделены точки, которые отвечают тяжелым элементам (Cs, U, Au, Ga, Sn). Синим и зеленым – точки, соответствующие  $\sigma$ - и  $\pi$ -комплексам остальных металлов.

Как видно из представленных данных, в отличие от неметаллов, зависимость  $V_{BI}$  или  $V_{IIX}$  от  $V_{AM}$  в случае ионов металлов можно считать линейной с коэффициентом регрессии примерно равным 0.8 независимо от степени окисления атома-комплексообразователя и природы атомов его окружения [231]. В случае стереоатомной модели строения вещества можно считать, что тяжелые элементы (уран, цезий, олово, золото и галлий) образуют отдельный кластер точек (выделены красным), тогда как для атомных поверхностей Хиршфельда зависимость более однородная независимо от заряда ядра атома-комплексообразователя (рис. 37). Дополнительный анализ показывает, что ошибка определения объема иона металла выше для πкомплексов и низко-координационных соединений: если исключить их из рассмотрения, то ошибка определения объема прямо пропорциональна заряду ядра атома металла (рис. 38, с). Это неудивительно, т.к. в случае низкокоординационных соединений и тяжелых атомов поверхность нулевого потока смещена в сторону катиона. Разница между величинами V<sub>ПХ</sub> и V<sub>АМ</sub> практически не зависит от типа комплекса (π- или σ-), но существенно зависит

от валентного состояния иона. Так, наибольшая разница объемов наблюдается для всех комплексов марганца (рис. 38, b,d), но и для комплексов железа, кобальта, никеля и цинка может превышать 50%. В среднем же, независимо от природы центрального атома и его окружения, разница между значениями  $V_{BZ}$  или  $V_{\Pi X}$  и  $V_{AM}$  составляет 14 или 20 %.



**Рисунок 38.** Отношение между ошибкой определения (%) объема иона металла (**a**)  $V_{BZ}$  и (**b**)  $V_{TIX}$  к зарядом ядра для всех изученных комплексов и только для  $\sigma$ -комплексов с координационными числами выше пяти (**c**, **d**).

Наибольшее число соединений отвечает комплексам, где ион металла находится в кислородном окружении, причем в структуре шести, трех и трех соединений обнаружены координационные полиэдры MnO<sub>6</sub>, FeO<sub>6</sub> и ZnO<sub>6</sub>, соответственно. Соответствующие значения  $V_{Bd} = 10.4(17)$ , 8.6(7) и 9.19(6) Å<sup>3</sup>, также как значения объема полиэдра ВД в координационных полиэдрах CoO<sub>6</sub>, NiO<sub>6</sub> и CuO<sub>5</sub>, равные 9.1, 8.6 и 9.9, хорошо согласуются не только с ранее полученными значениями  $V_{\Pi B}$  для двухвалентных катионов этих элементов в кислородном окружении [71], но и с соответствующими значениями  $V_{AM}$  (рис. 39). Это позволяет сделать предположение о том, что не только объем полиэдров Вороного-Дирихле ионов металла в однотипном окружении, но и соответствующий объем атомных доменов не зависит от координационного числа комплексообразователя. Действительно, рассмотренный ряд соединений содержит несколько комплексов, в которых атом металла в кислородном окружении находится в одной и той же степени окисления, но реализует при этом разные координационные числа (табл. 39).



**Рисунок 39.** Отношение между объемом атома M(II) в кислородном окружении и зарядом ядра. Для атомов M = Mn, Fe, Zn указаны погрешности определения объема для выборки из 6, 3 и 3 соединений.

 Таблица 39.
 Объем атома металла в некоторых соединениях в различном

 приближении.

Комплекс	Координационный	Av.	V <sub>AM</sub> ,	V <sub>ВД,</sub> Å <sup>3</sup>	$V_{\Pi X,}$
	полиэдр	d(M–O),	Å <sup>3</sup>		Å <sup>3</sup>
		Å			
${Cs[(UO_2)_2(n-$	$U^{VI}O_8$	2.284			-
$C_{3}H_{7}COO)_{4}(OH)(H_{2}O)]_{n}$			19.1	9.8	
	$U^{VI}O_7$	2.238	18.9	9.6	-
$K_2(L-Trp)_2(H_2O)$	KO <sub>8</sub>	2.844	20.3	18.5	20.5
$K(2-(COOH)(COO)C_6H_4)$		2.783			22.9
[232]	KO <sub>7</sub>		21.9	20.6	
$Mn_3(C_8O_4H_4)_3(C_5H_{11}ON)_2$		2.548			
[233]	MnO <sub>7</sub>		9.9	10.5	16.3
	MnO <sub>6</sub>	2.178	10.1	10.6	15.6
Среднее	MnO <sub>6</sub>		10.2(8)	10.4(17)	17(6)

Как видно из представленных данных, длина связей М-О с ростом координационного числа увеличивается, что ранее послужило причиной, по которой ионный радиус катионов рассчитывался для определенного КЧ. Вместе с тем, не только  $V_{BЛ}$ , но и соответствующие значения объемов  $V_{AM}$  в пределах удвоенной ошибки для комплексов MnO<sub>n</sub>, FeO<sub>n</sub> и ZnO<sub>n</sub> примерно равной 1.7 Å<sup>3</sup>, совпадают для катионов металла с разными координационными числами. Для атомных поверхностей Хиршфельда величина V<sub>ПХ</sub> атомов с разными КЧ тоже совпадает в пределах  $\approx 1.7 \text{ Å}^3$ , хотя для атомов с одним КЧ разница в объемах атома комплексообразователя более выражена. Хотя количество сравниваемых данных невелико, можно сделать предположение, что для атома-комплексообразователя в некотором окружении, например, кислородном, объем атомного домена V<sub>AM</sub> также как и объем его полиэдра ВД не зависит от КЧ, а значит, дескриптором области пространства, которая отвечает этому атому, может являться как сам объем, так и радиус сферы с объемом, равным объему V<sub>AM</sub> или V<sub>BД</sub>. Дополнительно отметим, что для катионов металла в кислородном окружении значения  $V_{\text{AM}}$  и  $V_{\text{BД}}$  совпадают в пределах не только оценочной ошибки (1.7 Å<sup>3</sup>), вычисленной для комплексов ошибки интегрирования  $MnO_n$ ,  $FeO_n$ И  $ZnO_n$ , НО И В пределах экспериментальных данных. По разным данным, точность интегрирования по объему экспериментальной электронной плотности составляет около 5% [234-236].

Другой хорошо известной зависимостью в СМСКВ для атомовкомплексообразователей является рост V<sub>BД</sub> в координационных полиэдрах, содержащих менее электроотрицательные атомы [11,237,238], или при уменьшении степени окисления атома металла [2,10,11]. На рис. 40 продемонстрировано изменение величин V<sub>AM</sub>, V<sub>BЛ</sub> И V<sub>ΠX</sub> ДЛЯ гексакоординированного атома кобальта(II) в зависимости от природы его атомов окружения. Полученные данные свидетельствуют, что величины V<sub>AM</sub> и V<sub>ВЛ</sub> совпадают в пределах 3 $\sigma$ , и в результате воспроизводят тренды изменения объема атома металла при изменении окружения, в то время как

атомный объем, ограниченный поверхностью Хиршфельда, слишком сильно отличается от этих двух величин, и не воспроизводит закономерности. В ряду полиэдров  $CoO_6 > CoN_2O_4 > CoN_5O > CoN_6 > CoN_5C$  изменение объема немонотонно; ожидаемое увеличение объема наблюдается лишь при переходе от  $Co^{II}O_6$  к  $Co^{II}N_2O_4$ . Заниженные значения объемов  $V_{AM}$  и  $V_{Bd}$  для полиэдров  $Co^{III}N_5O$  и  $Co^{III}N_5C$  по сравнению с  $Co^{II}O_6$  и  $Co^{II}N_2O_4$  обусловлены более высокой степенью окисления катиона металла, а полиэдра  $Co^{II}N_6$  – тем, что он отвечает атому металла, инкапсулированному в жесткую клатрохелатную структуру.



Рисунок 40. Зависимость объема атома кобальта от природы атомов координационного окружения.

В заключение рассмотрим изменение объемов в изоструктурной серии соединений состава [M(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] (M = Fe<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup> [230]). Для серии из четырех скворатов d-металлов значения  $V_{AM}/V_{BZ}/V_{\Pi X}$  изменяются немонотонно как 9.3/9.3/16.3, 9.1/9.1/14.9, 8.4/8.6/13.1 и 8.9/9.1/13.5 Å<sup>3</sup>. Иными словами, объем полиэдра ВД с высокой точностью воспроизводит значения объема атомного домена и тренды их изменения в ряду изоструктурных соединений. В частности, согласно теории поля лигандов именно никель в таких рядах должен иметь наименьший объем при общем уменьшении объема за счет сжатия d-оболочки при увеличении заряда ядра. Значения  $V_{\Pi X}$  также
воспроизводят этот тренд, однако значения объема, ограниченного атомной поверхностью Хиршфельда, при этом примерно в полтора раза выше значений V<sub>AM</sub>.

Таким образом, благодаря тому что для катионов металла межатомная поверхность, как правило, проходит посередине между атомомкомплексообразователем и атомами окружения и имеет невыраженную кривизну из-за высоких координационных чисел катиона, разница между величинами V<sub>AM</sub> и V<sub>B</sub> составляет в среднем всего 14%, а между величиной V<sub>AM</sub> и V<sub>ПX</sub> – 20%. Полученные данные о постоянстве объема атомакомплексообразователя в некотором валентном и спиновом состоянии могут служить основой для определения степени окисления иона металла в спорных случаях [71]. Рассмотрим, какова разница в определении объемов многоатомных фрагментов, поскольку в случае невалентных взаимодействий межатомная поверхность также делит связевые пути примерно пополам.

#### 3.2. Молекулярные объемы в различных приближениях

На рис. 41 визуализированы данные о зависимости между объемами V<sub>AM</sub> – V<sub>BД</sub>и V<sub>AM</sub> – V<sub>ПX</sub> для 108 многоатомных структурных фрагментов в структуре 30 координационных соединений.



**Рисунок 41.** Зависимость (а)  $V_{BД}$  и (b)  $V_{\Pi X}$  от  $V_{AM}$  (Å<sup>3</sup>) для 108 многоатомных структурных фрагментов.

Список содержит двух- (CO), трех- (H<sub>2</sub>O), четырех- (HCO<sub>2</sub>) и полиатомные (карбораны, трифенилфосфин, пиридин и др.) фрагменты, как нейтральные, так и заряженные. В рассмотренных соединениях и  $V_{BZ}$ , и  $V_{\Pi X}$  прямо пропорциональны величине  $V_{AM}$  с коэффициентом корреляции выше

0.97 и коэффициентом пропорциональности, равным единице [231]. При этом величина  $V_{BД}$  в среднем переоценивает объем фрагмента на 1.8 Å<sup>3</sup>, а  $V_{\Pi X}$  – недооценивает на 5.3 Å<sup>3</sup>.

Разница определения объема структурного фрагмента различными методами зависит от количества атомов или молекулярной массы в нем. На рис. 42 показано, как с изменением молекулярной массы структурного фрагмента изменяется разница между величинами V<sub>BД</sub> или V<sub>ПХ</sub> с одной стороны и V<sub>AM</sub> – с другой. Для двух упрощенных методов максимальное отклонение от величины V<sub>AM</sub> составляет 48 и 37 %. В целом с ростом молекулярной массы разница между приближенными методами оценки объема структурной единицы и объема молекулярного домена, вычисленного интегрированием области, ограниченной поверхностью нулевого потока, резко снижается. Так, разбиение кристаллического пространства с помощью поверхностей Хиршфельда для органических молекул приводит к разнице между величинами V<sub>ПХ</sub> и V<sub>АМ</sub> меньше 10%, тогда как разница между объемами изолированных молекул, установленными с использованием этих двух методов, не превышала 4% [14]. Более выраженная разница между V<sub>ПХ</sub> и V<sub>АМ</sub> наблюдается для неорганических ионов, например,  $[Ln(H_2O)_9]^{3+}$  (Ln = Nd<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>) и низкомолекулярных соединений (СО, H<sub>2</sub>O, HCOO<sup>-</sup>, табл. 40). В случае стереоатомной модели реализуются те же закономерности, однако в целом разница между величинами V<sub>BД</sub> и V<sub>AM</sub> более выражена (рис. 42, а).



Рисунок 42. Отношение между разницей (%) объемов (а) V<sub>BД</sub> и V<sub>AM</sub> или
(b) V<sub>ПХ</sub> и V<sub>AM</sub> и молекулярной массой многоатомного структурного фрагмента.

**Таблица 40.** Характеристики молекулярного объема для некоторых молекул и ионов.<sup>а</sup>

Молекула	Объем выборки	Объем, Å <sup>3</sup>			$\alpha(S_{\alpha})$	$\epsilon(S_{\epsilon})$
СО	30	V <sub>AM</sub>	31.5(18)	[30.8; 32.2]	-1.6(4)	4.4(8)
		V <sub>ВД</sub>	30.6(19)	[29.8; 31.3]	-0.2(4)	0.0(8)
		V <sub>IIX</sub>	27.1(15)	[26.5; 27.7]	0.7(4)	0.7(8)
H <sub>2</sub> O	19	V <sub>AM</sub>	24.2(15)	[23.5; 24.9]	0.3(5)	0.6(10)
		V <sub>ВД</sub>	28.5(17)	[27.7; 29.3]	1.7(5)	4.2(10)
		V <sub>IIX</sub>	20.2(19)	[19.2; 21.1]	-0.8(5)	1.9(10)
HCOO <sup>_</sup>	10	V <sub>AM</sub>	43.0(8)	[42.5; 43.5]	-0.4(7)	-0.4(13)
		V <sub>ВД</sub>	41.6(30)	[39.6; 43.6]	-0.4(7)	-1.0(13)
		$V_{\Pi X}$	39.3(26)	[37.6; 41.0]	-0.1(7)	-1.5(13)

<sup>а</sup> для величин V<sub>AM</sub> (объем молекулярного домена, рассчитанный в рамках теории AM), V<sub>BД</sub> (объем молекулярного полиэдра BД) и V<sub>ПХ</sub> (объем молекулы, ограниченный поверхностью Хиршфельда) приведены среднее значение в выборке со среднеквадратичным отклонением, доверительный интервал с p = 0.95, а также значения коэффициента асимметрии  $\alpha$  и эксцесса  $\varepsilon$  распределения с соответствующими ошибками (S<sub> $\alpha$ </sub> и S<sub> $\varepsilon$ </sub>).

Как и в случае атомов, представляет интерес вопрос о постоянстве области действия молекул в структуре кристаллов. Ранее был проведен анализ объема молекулярных полиэдров ВД ряда органических молекул (бензол, этанол, диметилсульфоксид, хлороформ, ацетон и др.) в 69011 соединениях, в которых они сокристаллизуются с другими соединениями [239]. Было показано, что их объем не зависит от окружения и совпадает с величиной  $V_{BД}$  в соответствующих гомомолекулярных кристаллах. Было установлено, что заметное увеличение величины  $V_{BД}$  для молекулы может служить признаком наличия разупорядочения молекул окружения в кристалле. Аналогичное предположение о постоянстве объема полиэдра ВД различных аминокислот используется при проверке точности уточнения и наличия разупорядоченных

К сожалению, рассматриваемая выборка содержит небольшое количество многоатомных молекул, охарактеризованных с помощью прецизионных экспериментов и анализа электронной плотности более одного раза. Среди них: четыре комплекса, содержащих молекулы пиридина, которым отвечают средние значения  $V_{AM}$ ,  $V_{BI}$  и  $V_{\Pi X}$ , равные 107, 112 и 104 Å<sup>3</sup>, три изоструктурных комплекса, содержащих трифлат-анионы (средние значения V<sub>АМ</sub>, V<sub>ВД</sub> и V<sub>ПХ</sub> равны 123, 111, 115 Å<sup>3</sup>), и по два комплекса, содержащих трифенилфосфин ( $V_{AM}$ ,  $V_{BД}$  и  $V_{\Pi X}$  = 337, 353 и 336 Å<sup>3</sup>), фенантролин ( $V_{AM}$ ,  $V_{BI}$  и  $V_{\Pi X} = 207$ , 227 и 206 Å<sup>3</sup>) и сульфдиазин ( $V_{AM}$ ,  $V_{BI}$  и  $V_{\Pi X} = 250, 262$  и 260 Å<sup>3</sup>). Для этих молекул значения  $V_{AM}$ ,  $V_{BI}$  и  $V_{\Pi X}$  хорошо согласуются между собой и не демонстрируют выраженного разброса значений внутри выборки.

Данные о характеристиках выборок, содержащих двух-, трех- и четырехатомные молекулы и ионы: СО,  $H_2O$  и HCOO<sup>-</sup> – представлены в табл. 40 и на рис. 43. Они содержат, соответственно, по 30, 19 и 10 представителей и, как уже было показано на рис. 42, характеризуются большим диапазоном значений объема, рассчитанного в рамках всех трех методов. На рис. 43 приведены гистограммы распределения объема молекул СО и  $H_2O$ , вычисленного в рамках трех приближений ( $V_{AM}$ ,  $V_{Bd}$  и  $V_{TX}$ ), а также график нормального распределения этих величин в анализируемой выборке. Согласно представленным данным, наиболее близки к Гауссову распределению объем молекул СО, вычисленный в рамках стереоатомной модели, тогда как для остальных выборок обнаружены явные выбросы с объемом молекул, не попадающим в доверительный интервал при р = 0.95 (табл. 40).





Вместе с тем, анализ нормальности распределения малых выборок может быть дополнен оценкой с помощью коэффициентов асимметрии  $\alpha$  и эксцесса  $\varepsilon$  распределения с соответствующими ошибками (S<sub> $\alpha$ </sub> и S<sub> $\varepsilon$ </sub>), который представлен в табл. 40 не только для этих двух молекул, но и для аниона НСОО<sup>-</sup>. Согласно представленным данным, Гауссовому распределению не соответствуют лишь объемы молекул СО, вычисленные с помощью теории AM, и объем молекул воды, вычисленный в рамках стереоатомной модели. При этом объем V<sub>BД</sub>(H<sub>2</sub>O) оказался чувствительным к координации молекулы:

два соединения с аномально низкими значениями V<sub>ВД</sub>(H<sub>2</sub>O) содержат некоординированные молекулы воды. В то же время на величину V<sub>AM</sub>(H<sub>2</sub>O) координация молекулы влияния не оказывает; объем молекулы остается постоянным. В случае V<sub>AM</sub>(CO) выявить факторы, влияющие на вид распределения, которое нельзя считать Гауссовым, не удалось. Вместе с тем, в целом можно считать, что даже для молекул с малым числом атомов объем молекулы остается неизменным независимо от природы атомов окружения и типа координации молекулы катионом металла, и что в пределах утроенной ошибки значения V<sub>AM</sub>, V<sub>BД</sub> и V<sub>ПХ</sub> совпадают между собой. Это свидетельствует, что в кристалле молекуле отвечает некоторая область пространства постоянного объема, не зависящая от природы окружения и типа межатомных и межмолекулярных взаимодействий, в которые она вовлечена. Как следствие, полученный факт позволяет использовать стереоатомную модель строения веществ и молекулярные поверхности Хиршфельда для оценки молекулярного объема, причем полученная величина будет близка к величине V<sub>AM</sub> даже для двух- и трехатомных молекул.

### 3.3. Парциальные вклады разных типов межмолекулярных взаимодействий в энергию решетки и в площадь молекулярной поверхности

Помимо объема, интегральной характеристикой атома или молекулы является площадь поверхности, однако данные об этой величине в работах, посвященных изучению функции распределения электронной плотности, приводятся крайне редко, в том числе по причине ее низкой практической значимости. В то же время, кристаллохимический анализ с помощью поверхностей Хиршфельда крайне редко обходится без анализа парциального вклада различных типов межмолекулярных взаимодействий в суммарную площадь молекулярной поверхности. В этом случае, также как в случае СМСКВ, предполагается, что парциальный вклад взаимодействий в суммарную площадь пропорционален прочности соответствующих

взаимодействий. Олнако сравнительный межатомных анализ, подтверждающий или опровергающий эту гипотезу, ранее не проводился. Одной из причин, затрудняющих проведение такого рода анализа, можно считать трудности с оценкой энергии межатомных взаимодействий, поскольку экспериментальные методы измерения энергии решетки в кристаллических соединениях суммарную величину энергии межмолекулярных дают взаимодействий гомомолекулярных соединений, а расчетные методы как правило параметризованы для получения суммарной энергии решеток или парных межмолекулярных взаимодействий. С этой точки зрения использование формулы (1) для оценки энергии межатомных взаимодействий через значение локальной потенциальной энергии в КТ(3, -1) позволяет обойти вышеуказанные затруднения, так как позволяет рассчитывать не отвечающую взаимодействию пары атомов, только энергию, но И, суммированием соответствующих величин, энергию парного взаимодействия молекул, двух парциальный вклад различных типов межатомных взаимодействий в общую энергию межмолекулярных взаимодействий молекулы в кристалле, где последняя величина считается равной энергии кристаллической решетки. При этом ранее уже было показано, что суммарная энергия всех взаимодействий, вычисленная через характеристики функции распределения электронной плотности в КТ(3, -1) в ряде случаев хорошо согласуется с результатами квантовых расчетов и/или экспериментальными данными об энергии сублимации [137,240]. Несмотря на то, что первоначально формула (1) была предложена только для водородных связей, далее ее действие было расширено на другие типы взаимодействий закрытых оболочек и взаимодействий промежуточного типа, включая координационные связи. Поэтому рассмотрим далее возможные корреляции между энергией координационных взаимодействий и площадью поверхности полиэдра ВД катиона металла (поскольку в случае атомных поверхностей Хиршфельда выделить площадь поверхности, которая соответствует взаимодействию отдельной пары атомов, не представляется возможным), а также, для

межмолекулярных взаимодействий в гомомолекулярных соединениях, корреляции между парциальными вкладами разных типов взаимодействий в суммарную энергию или площадь поверхности молекулярных полиэдров ВД и поверхность Хиршфельда.

## 3.3.1. Энергия координационных взаимодействий и площадь поверхности полиэдра ВД атома металла

Известно, что для координационных и ионных связей значения  $\rho(\mathbf{r})$  в КТ(3, -1) увеличиваются с уменьшением длины связей [241,242]. При этом зависимость имеет экспоненциальный вид и чувствительна к периоду, к которому принадлежит катион металла, и природе иона неметалла, с которым связан атом-комплексообразователь [241]. Экспоненциально зависят от межатомного расстояния также величины  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), \lambda_3$  и E<sub>CB</sub> [242]. Большинство зависимостей рассмотрено для изоструктурных или изотипных этих соединений, на малых выборках и с использованием одного уровня теории. В то же время зависимости Ω(d) для выборок из нескольких тысяч соединений также носят экспоненциальный характер с высоким коэффициентом корреляции, будучи построенными для некоторого элемента в однотипном окружении и для одной степени окисления [2]. Для того чтобы сравнить поведение практически важной величины ЕСВ в зависимости от межатомного расстояния или телесного угла, данные об изученных нами координационных соединениях были дополнены литературными данными для различных комплексов, где была получена экспериментальная функция  $\rho(\mathbf{r})$ , и опубликованы величины либо E<sub>CB</sub>, вычисленные по формуле (1), либо значение  $V^{e}(\mathbf{r})$  в KT(3, -1), из которого была вычислена энергия связи. В результате были получены данные для 173 взаимодействий в 37 соединениях (к сожалению, значение V<sup>e</sup>(**r**) в KT(3, -1) приводится реже, чем величины  $\rho(\mathbf{r})$  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ ). Наиболее репрезентативной является выборка для ИЛИ 11 соединений, содержащих информацию о 43 связях Cu(II)-О. Рассмотрим

зависимости  $E_{CB}(d)$ ,  $\Omega(d)$ ,  $E_{CB}(S)$  и  $E_{CB}(\Omega)$  для данной выборки и факторы, влияющие на их вид (рис. 44).



**Рисунок 44.** Отношения  $E_{CB}(d)$ ,  $\Omega_{CB}(d)$ ,  $E_{CB}(S_{CB})$  и  $E_{CB}(\Omega_{CB})$  для 43 взаимодействий Cu(II)–O в 11 комплексах, для которых получена экспериментальная функция  $\rho(\mathbf{r})$ . Значения  $E_{CB}$  приведены в ккал/моль,  $\Omega$  – в % от полного телесного угла атома, а межатомное расстояние d – в Å. Точки, обозначенные синим и оранжевым отвечают значениям  $S_{CB}$  и  $\Omega_{CB}$ , рассчитанным для обычного полиэдра ВД и полиэдра ВД только с главными гранями.

Прежде всего отметим, что зависимость E<sub>CB</sub>(d) имеет экспоненциальный характер с высоким коэффициентом корреляции, несмотря на то, что она была вычислена как для неорганического соединения Na<sub>2</sub>Cu(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [243], так и для координационных соединений с различными лигандами, содержащих катионы меди(II) с координационными числами OT четырех до шести, координационный полиэдр которых мог содержать помимо атомов кислорода атом(ы) азота. Возможно, при анализе координационных полиэдров только в однотипном окружении могла бы быть получена зависимость с лучшим коэффициентом корреляции, но для такого анализа данных недостаточно.

Отношение  $\Omega_{CB}(d)$  носит более дисперсный характер, однако высокий коэффициент корреляции свидетельствует о том, что величина телесного угла грани полиэдра BД, отвечающего координационной связи, обратно пропорциональна расстоянию между ними. При этом энергия связи Е<sub>СВ</sub> прямо соответствующему пропорциональна телесному углу грани  $\Omega_{CB}$ с удовлетворительным коэффициентом корреляции. Дополнительный анализ площади граней полиздров ВД катионов металла, построенных только для главных граней, позволил немного повысить коэффициент корреляции для линейной зависимости  $E_{CB}(\Omega_{CB})$  от 0.81 до 0.83 (рис. 44). Интересной особенностью данной зависимости является тот факт, что ненулевые значения  $E_{CB}$  ожидаются в том случае, если величина телесного угла грани  $\Omega_k \ge 10\%$ , и получили для координационных и ряда нековалентных как ΜЫ взаимодействий ранее. Отношение E<sub>CB</sub>(S<sub>CB</sub>) независимо от методики расчета не может быть использовано для оценки энергии координационных связей изза слишком дисперсного характера.

Далее рассмотрим аналогичные отношения для 173 взаимодействий в 37 координационных или ионных соединениях, построенные для полиэдров ВД катионов металла с учетом и главных, и минорных граней (рис. 45). Прежде всего отметим, что даже без учета природы иона металла в кислородном окружении распределение  $E_{CB}(d)$  носит экспоненциальный характер с коэффициентом корреляции 0.92. При этом наибольшее отклонение от генеральной совокупности приходится на связи Ln–O, Cd–O, K–O и Mn–O. Количество связей ионов металла с элементами, отличными от кислорода, невелико, однако даже на графике  $E_{CB}(d)$  соответствующие точки отклоняются от основной совокупности и ухудшают коэффициент корреляции до 0.89. Зависимость  $\Omega(d)$  для d-металлов в кислородном окружении также можно считать линейной. В случае связей К–O можно считать, что корреляция между ее энергией и площадью поверхности грани полиэдра ВД, выраженной в любых единицах, отсутствует. Для 3d-металлов, хотя количество точек на графике еще меньше, чем в случае связей Сu–O, можно сделать вывод о том,

что энергия связей М–О (М(II) = Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Zn) прямо пропорциональна телесному углу грани полиэдра ВД катиона металла, причем коэффициент пропорциональности (а, значит, и минимальный угол  $\Omega_k$ , при котором возникает координационная связь) зависит от природы атомакомплексообразователя. Это означает, что как минимум для некоторых ионов переходных металлов энергию координационных связей можно считать пропорциональной площади грани, выраженной в процентах от полного телесного угла грани, причем точность расчетов можно повысить, если использовать для оценки энергии одинаковый уровень точности расчетов и увеличить количество охарактеризованных соединений.



Рисунок 45. Отношения  $E_{CB}(d)$ ,  $\Omega_{CB}(d)$ ,  $E_{CB}(S_{CB})$  и  $E_{CB}(\Omega_{CB})$  для (слева) 141 координационного взаимодействия М–О и (справа) всех 173 координационных взаимодействий в соединениях, для которых получена экспериментальная функция  $\rho(\mathbf{r})$ . Значения  $E_{CB}$  приведены в ккал/моль,  $\Omega$  – в % от полного телесного угла атома,  $S_{CB}$  – в Å<sup>2</sup>, в а межатомных расстояний d – в Å.

## 3.3.2. Энергия межмолекулярных взаимодействий и площадь поверхности соответствующей грани полиэдра ВД

Количество данных ДЛЯ различных межмолекулярных типов взаимодействий как среди охарактеризованных нами соединений, так по литературным данным намного выше, чем для координационных связей. Однако мы ограничили анализируемую выборку соединений данными, полученными собственноручно, а также литературными данными для вышерассмотренной выборки координационных соединений. Для последних, как правило, авторы, помимо параметров координационных связей, приводят данные о дескрипторах  $\rho(\mathbf{r})$  в КТ(3, -1), отвечающих водородным связям. Так же как и для координационных связей, анализ парных межмолекулярных взаимодействий В рамках молекулярных поверхностей Хиршфельда невозможен; в рамках этого приближения оценивается суммарный вклад общую взаимодействий некоторого типа В площадь молекулярной Сравнение площади грани, поверхности. отвечающей конкретному взаимодействию двух атомов, и соответствующей энергии возможно только в рамках СМСКВ. При этом величина площади грани может быть выражена как в абсолютных единицах (Å<sup>2</sup>), так и в относительных (% от общей атомной поверхности или от общего телесного угла в 4π стерадиан). В этом случае атомные полиэдры ВД рассчитываются только стандартно; для атомов неметаллов с низкими координационными числами построение «усеченного» полиэдра ВД только с главными гранями невозможно.

## 3.3.2.1. Зависимости E(Ω), E(S) и E(d) для всех видов межмолекулярных взаимодействий

По данным прецизионных экспериментов, проведенных в рамках данной работы, и некоторым сведениям, содержащимся в литературе, систематизированы данные о параметрах межмолекулярных связей в различных полиморфах, солях, сокристаллах и комплексах с белками малых молекул, для которых была восстановлена экспериментальная и/или

теоретическая функция распределения электронной плотности. Всего были 698 систематизированы данные 0 параметрах межмолекулярных взаимодействий в 34 соединениях. Для всех взаимодействий были рассчитаны энергии по формуле Эспинозы-Моллинса-Лекомта, вычислена площадь грани BД, общей взаимодействующих полиэдра для двух атомов, И проанализирована их зависимость друг от друга и от межатомного расстояния. Полученные взаимодействий отношения для межмолекулярных определенных типов представлены на рис. 46.



**Рисунок 46.** (a) Зависимость  $E_{CB}(\Omega)$ , (b)  $E_{CB}(d)$  и (c)  $\Omega(d)$  для 698 межмолекулярных взаимодействий. Значения  $E_{CB}$  приведены в ккал/моль,  $\Omega$  – в % от полного телесного угла атома, а межатомных расстояний d – в Å.

Полученные результаты наглядно демонстрируют, что положение на графике точки с координатами  $E_{CB}(\Omega)$  явным образом зависит от природы взаимодействия. Как и следовало ожидать, водородные связи D–H...A самые прочные и самые короткие среди всех межмолекулярных взаимодействий. Диводородные связи Н...Н характеризуются заметно большими значениями телесного угла, чем стекинг взаимодействия или галогенные связи при схожих значениях энергии контакта. В результате, к сожалению, отношениеп  $E_{CB}(\Omega)$ носит слишком дисперсный характер, чтобы быть использованным для оценки энергии отдельных взаимодействий на основании величины телесного угла этой разницы – тот Возможные причины факт, грани. что ЛЛЯ межмолекулярных взаимодействий обе величины зависят от межатомного расстояния, но зависимость E(d) является, скорее, экспоненциальной, а  $\Omega(d)$  – линейной, принадлежность молекул к разным классам органических соединений (молекулы AΦC. малые органические молекулы, координационные соединения, полиэдрические соединения бора и др.), а также разный уровень теории, использованный для получения функции распределения электронной плотности.

Рассмотрим более подробно влияние различных факторов на эти зависимости на примере наиболее прочных из межмолекулярных взаимодействий, водородных связях D–H...A (D = N, O; A = N, O), и на галогенных связях Br...Br как менее прочных, но образованных атомами одного типа и рассмотренных на одном уровне теории.

#### 3.3.2.2. Водородные связи D–H…A (D = N, O; A = N, O)

Прочные водородные связи, как внутри-, так и межмолекулярные, были обнаружены в 18 соединениях из рассматриваемой выборки. В случае водородных связей анализ зависимости между площадью поверхности полиэдра ВД, общей для взаимодействующих атомов, осложняется тем фактом, что положения атомов водорода как правило рассчитываются геометрически, причем за основу могут быть взяты как средние

рентгенографические, так и нейтронографические межатомные расстояния до атома водорода, либо могут быть уточнены в прецизионном эксперименте или в квантово-химических расчетах. Кроме того, для построения корреляций можно как принимать во внимание положение атомов водорода, так и проигнорировать, учитывая положение и общую площадь грани только донора и акцептора водородной связи. Второй вариант особенно удобно использовать для анализа водородных связей в комплексах малых молекул с белками, поскольку для большинства из них положения атомов водорода не установлены из экспериментальных данных. На рис. 47 приведены отношения  $E_{CB}(\Omega)$ ,  $E_{CB}(d)$  и  $\Omega(d)$ , а на рис. 48 – отношения  $E_{CB}(S)$  и S(d) для 35, 2, 19 и 12 взаимодействий O–H…O, O–H…N, N–H…O и N–H…N, обнаруженных в рассматриваемой выборке.

Как видно из рис. 47 и 48, ни один из вариантов представления зависимости энергии водородной связи от площади полиэдра ВД, общего для взаимодействующих атомов ( $E_{CB}(\Omega_{CB})$  или  $E_{CB}(S)$  с учетом или без учета атомов водорода) не соответствует линейной, экспоненциальной или другой распространенной математической зависимости как для отдельных видов водородной связи, так и для всех типов вместе. Значительная дисперсия наблюдается и для отношений  $E_{CB}(d)$ ,  $\Omega_{CB}(d)$  и S(d). Таким образом, ни природа водородной связи, ни учет положения атомов водорода не влияют на вид зависимости, которая не может быть использована для определения прочности водородной связи на основании количественных данных, полученных в рамках СМСКВ.

Как и для ранее рассмотренных координационных связей, любые отношения, связанные с абсолютной величиной площади поверхности грани полиэдра ВД атома, выраженной в Å<sup>2</sup>, намного более дисперсные, чем зависимости, выраженные через величину телесного угла. Данный факт может быть связан с тем, что грани полиэдра ВД проходят через середины межатомных расстояний, в отличие от поверхности нулевого потока, что влияет на величину S, но не на Ω. В случае химически идентичных элементов,



например, для галогенных связей, влияние данного фактора должно быть нивелировано.

Рисунок 47. (a, b) Зависимость  $E_{CB}(\Omega)$ , (c, d)  $E_{CB}(r_{CB})$  и (e, f)  $\Omega(r_{CB})$  для 35, 2, 19 и 12 взаимодействий О–Н…О, О–Н…N, N–Н…О и N–Н…N. Значения  $E_{CB}$  приведены в ккал/моль,  $\Omega$  – в % от полного телесного угла атома, а  $r_{CB}$ – в Å.



Рисунок 48. (a) Зависимость  $E_{CB}(S)$  и (c)  $S(r_{CB})$  для 35, 2, 19 и 12 взаимодействий О–Н...О, О–Н...N, N–Н...О и N–Н...N. Значения  $E_{CB}$ приведены в ккал/моль,  $\Omega$  – в % от полного телесного угла атома, а  $r_{CB}$ – в Å.

#### 3.3.2.3. Галогенные связи

В случае галогенных связей для оценки величины Е<sub>СВ</sub> на основании характеристик функции электронной плотности в КТ(3, -1) помимо уравнения (1) было предложено использовать также альтернативные уравнения  $E_{CB}$  =  $0.429 G(\mathbf{r})$  [244] или  $E_{cB} = -0.58 V^{e}(\mathbf{r})$  [69]. Для кристаллической структуры Br<sub>2</sub>, в которой обнаружены помимо ковалентной связи Br–Br, галогенные связи Br...Br I и II типов, эти уравнения можно использовать для всех типов взаимодействий, AM поскольку В рамках теории они относятся, соответственно, к взаимодействиям промежуточного типа ( $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$ , h<sup>e</sup>( $\mathbf{r}$ ) < 0) или взаимодействиям закрытых оболочек. При этом энергии связей Br-Br или Br...Br, оцененные из уравнения (1), составляют, соответственно, 46.25 и 2.54 – 0.44 ккал/моль, где первое из значений близко к экспериментально определенной энергии связи, равной 46.33(3) ккал/моль [245], а суммарная энергия всех межмолекулярных взаимодействий ближе всего (по сравнению с суммарной энергией, оцененной из альтернативных уравнений) к величине энтальпии сублимации чистого брома, составляющей 10.91 ккал/моль [246]. Данный факт наряду с тем, что качественный вид зависимости  $E_{CB}(d)$  или  $E_{CB}(\Omega)$  не будет зависеть от множителя перед величиной  $V^{e}(\mathbf{r})$  в использованном уравнении привел к тому, что для оценки энергии галогенных связей Br–Br или Br...Br в неорганических и органических полибромидах и бром-сольватах также было выбрано уравнение (1).

Было установлено, что длина и энергия связей Br-Br в соединениях, содержащих нейтральную молекул Br<sub>2</sub>, варьируют в диапазонах 2.295 – 2.438 Å и 31.40 – 45.08 ккал/моль. В случае анионов Br<sub>3</sub><sup>-</sup>, Br<sub>8</sub><sup>2-</sup>, Br<sub>5</sub><sup>-</sup> или Br<sub>9</sub><sup>-</sup> соответствующие значения для ковалентных связей составляют 2.416 – 3.010 Å и 10.51 – 31.65 ккал/моль. Иными словами, ковалентная связь Br–Br при переходе от нейтральной молекулы к полианиону удлиняется и ослабевает, но при этом остается взаимодействием промежуточного типа в рамках теории АМ. Несмотря на то, что среднее значение длины связи в молекуле брома и полибромид анионе различается, выделить некоторое граничное значение r(Br-Br), которое различает два типа соединений, не удается. Аналогичный вывод можно сделать для галогенных связей Br...Br II и I типов, которым отвечают диапазоны межатомных расстояний 2.943 – 4.214 и 3.385 – 4.773 Å. Галогенные связи могут быть как взаимодействиями промежуточного типа, так и взаимодействиями закрытых оболочек, где связям Br...Br II и I типов соответствуют значения ЕСВ до 7.12 или 2.48 ккал/моль, соответственно. В итоге, между ковалентными связями и галогенными взаимодействиями II и I типов между атомами брома нет выраженной границы ни в энергиях, ни в расстояниях (рис. 49, а), а вместо этого реализуется экспоненциальная зависимость энергии связи Br – Br или Br...Br, вычисленной с помощью уравнения (1), от ее длины. Как и для рассмотренных ранее водородных связей, линейная или любая другая зависимость между значениями Е<sub>CB</sub> и Ω отсутствует (рис. 49, b) как для всех типов межмолекулярных взаимодействий,

так и для отдельных групп (два аниона, анион и молекула Br<sub>2</sub> и др.). Однако большинство взаимодействий с энергией выше 1 ккал/моль также характеризуются величиной телесного угла Ω > 8 %.



**Рисунок 49.** Зависимость  $E_{CB}$  от (**a**) межатомного расстояния Br...Br или (**b**) телесного угла  $\Omega$ . (**a**) Рассмотрены все ковалентные и нековалентные взаимодействия, для которых обнаружена KT(3, -1); (**b**) рассмотрены только межмолекулярные взаимодействия.

ранее Аналогичная экспоненциальная зависимость  $E_{CB}(d)$ была получена для серии водородных связей [247], и галогенных связей І...І в дигидротиазоло(оксазино)хинолина [248], структуре полииодидов содержащих ковалентные связи и галогенные взаимодействия II типа. В случае взаимодействия полииодидов ковалентные И нековалентные имели непересекающиеся диапазоны расстояний и энергий, однако количество охарактеризованных соединений было намного меньше рассмотренных нами полибромидов, и в случае увеличения выборки для анализа полииодидов также можно ожидать взаимопересечения характеристик ковалентных взаимодействий и галогенных связей разных типов. Отметим также, что ранее

Кузнецов получил экспоненциальную зависимость E<sub>CB</sub>(d(Hal...Hal)) для гомогалогенных связей (А)<sub>n</sub>Y-X...X-Z(В)<sub>m</sub>, образованных взаимодействием двух нейтральных молекул [211] или нейтральной молекулы и аниона Hal-[70]. зависимостей Анализ величины энергии гомогалогенных взаимодействий от межатомного расстояния в работах [70,211]. показал, что зависимость E<sub>CB</sub>(d(Hal...Hal)) чувствительна к заряду взаимодействующих частиц и природе атома галогена. Чтобы проверить данный факт для гомогалогенных связей в кристаллах точки на графике E<sub>CB</sub>(d), изображенном на рис. 50, были окрашены в соответствии с типом взаимодействующих частиц (два аниона, анион и молекула Br<sub>2</sub>, анион и катион и др.). Рис. 50 наглядно демонстрирует, что (i) ковалентные связи Br-Br в анионах ослаблены по сравнению с нейтральной молекулой Br<sub>2</sub>, (ii) только взаимодействия Br...Br между двумя анионами демонстрируют экспоненциальную зависимость Е<sub>CB</sub> =  $8609.8e^{-2.384r}$  с высоким значением критерия достоверности  $R^2 = 0.98$ , тогда как для всех других типов взаимодействий зависимость менее выражена, (iii) при одинаковых длинах связей величина Е<sub>СВ</sub>, соответствующая межмолекулярным взаимодействиям Br...Br между двумя нейтральными молекулами Br<sub>2</sub>, выше, чем для любых других типов взаимодействий, включая катион-анионные.



**Рисунок 50.** Зависимость энергии связи Е<sub>св</sub> от межатомного расстояния Вг...Вг для разных типов взаимодействующих частиц.

Отметим также, что максимальное межатомное расстояние Br...Br для пары атомов, взаимодействие между которыми было подтверждено в рамках теории AM, значительно превышает сумму ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов. Данный факт согласуется с недавно полученными результатами, согласно которым система ван-дер-ваальсовых радиусов может недооценивать положение минимума энергии [249], в частности, атомы галогенов могут взаимодействовать, если расстояние между ними на 20% превышает сумму ван-дер-ваальсовых радиусов [204].

# 3.3.3. Парциальные вклады разных типов взаимодействий в суммарную энергию или площадь поверхности молекулярных полиэдров ВД и поверхность Хиршфельда

Полученные в предыдущем разделе данные свидетельствуют о том, что оценить энергию парных межатомных взаимодействий на основании площади их общей грани полиэдра ВД пока не представляется возможных. В таком возникает вопрос, будут ли пропорциональны друг другу парциальные вклады различных типов межмолекулярных взаимодействий в общую энергию контактов, в которых участвует молекула, и в площадь молекулярной поверхности. Данный подход применим к молекулярным кристаллам различной природы. В отличие от межатомных взаимодействий, в этом случае возможен анализ парциальных вкладов различных взаимодействий в площадь молекулярной поверхности не только в рамках СМСКВ, но и с помощью поверхностей Хиршфельда. Рассмотрим несколько соединений, реализующих различные типы гидрофобных и гидрофильных взаимодействий.

#### 3.3.3.1. [Cu<sub>2</sub>(HPzOx)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>]

Согласно теории AM, в структуре  $[Cu_2(HPzOx)_2Cl_2Py_2]$  реализуется большое количество разных типов межмолекулярных взаимодействий: водородные связи C–H...Z (Z = O, N, Cl), гидрофобные контакты C–H... $\pi$ , C– H...H–C и N...O, а также  $\pi$ -стекинг (табл. 18). Для всех из них была оценена энергия связей, суммарная энергия межмолекулярных взаимодействий и вклад различных типов взаимодействий в суммарную. Полученное значение суммарной энергии (51.7 ккал/моль) хорошо согласуется со значением энергии решетки, определенным с помощью расчетов парных потенциалов взаимодействия в силовом поле 'UNI', составившем 47 ккал/моль [250,251].

Также был оценен парциальный вклад различных типов взаимодействий, обнаруженных с помощью молекулярных поверхностей Хиршфельда и стереоатомной модели строения вещества, в площадь молекулярной поверхности. Все три подхода одинаково указывают в качестве основных типов взаимодействий гидрофобные контакты С–Н... $\pi$  и С–Н...Н–С, а также слабые водородные связи С–Н...Сl и С–Н...О, на которые приходится от 11 до 22 % суммарной энергии взаимодействий, и не менее 5 % молекулярной поверхности в рамках обоих приближенных методов. Парциальный вклад различных типов межмолекулярных взаимодействий в молекулярную поверхность ВД и Хиршфельда также очень близок (рис. 23), однако он существенно отличается от соответствующего парциального вклада в суммарную энергию связей. Так, на дисперсионные взаимодействия С–Н...Н–С и слабые водородные связи С–Н...Сl приходится, соответственно, 45 и 15 % молекулярной поверхности, в то время как их вклад в суммарную энергию упаковки близок.

#### 3.3.3.2. [{PPh<sub>3</sub>Cu}Cobdc]

Особенностью молекулы [{PPh<sub>3</sub>Cu}Cobdc] является ее гидрофобная поверхность, сформированная помимо атомов углерода двумя типами атомов водорода: H(C) и H(B). Визуализировать разницу этих атомов можно с помощью распределения электростатического потенциала (ЭCП) на поверхности молекулы (рис. 51, а). Как можно видеть из представленных данных, ЭСП отрицателен в апикальных областях карборана и над плоскостями фенильных колец, и положителен в области атомов H(C). Распределение ЭСП в области двух дикарболлид-анионов отличается, в результате они участвуют в различных межмолекулярных взаимодействиях (рис. 51, b). Более электроотрицательный анион взаимодействует с наибольшим числом атомов водорода фенильных групп, тогда как атомы H(B) второго аниона преимущественно участвуют во взаимодействиях В–Н...Н–В и В-Н...л. В целом основными структурообразующими контактами как по

вкладу в общую энергию взаимодействий, так и по количеству обнаруженных КТ(3, -1) являются диводородные связи В–Н...Н–С. Помимо них были обнаружены взаимодействия В–Н...Н–В, С–Н...Н–С, В–Н...π, С–Н...π и π...π, для которых с помощью уравнения (1) была оценена энергия. Общая энергия взаимодействий, в которых участвует одна молекула, составляет 40.8 ккал/моль, что в 2.5 выше значения в 17.0 ккал/моль, найденного для 1-фенил*о*-карборана [252]. В рамках стереоатомной модели и разбиения Хиршфельда были выявлены те же типы межмолекулярных взаимодействий и установлен их вклад в площадь соответствующего молекулярного полиэдра (рис. 51, с). Парциальные вклады в молекулярную поверхность, установленные двумя разными способами, совпадают. При этом они преувеличивают роль диводородных связей и недооценивают роль стекинг-взаимодействий в формировании кристаллической структуры, по сравнению с энергией взаимодействий.



Рисунок 51. (a) Молекулярная поверхность [{PPh<sub>3</sub>Cu}Cobdc] с нанесенным электростатическим потенциалом; (b) ближайшее окружение фрагмента Cobdc; (c) парциальные вклады взаимодействий H...H, C...H (H... $\pi$ ) и C...C ( $\pi$ ... $\pi$ ) в общую площадь молекулярной поверхности полиэдра ВД

(розовый), в молекулярную поверхность Хиршфельда (голубой) и энергию взаимодействий молекулы (зеленый) в структуре. Потенциал изображен в диапазоне -0.18 (красный) – 0.32 (фиолетовый) е А<sup>3</sup>. Взаимодействия В-Н...Н показаны пунктиром. Для двух фрагментов {*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>} молекулы, изображенной желтым, молекулы окружения, участвующие во взаимодействиях В-Н...Н изображены зеленым или розовым.

#### 3.3.3.3. $M(Cl_2Gm)_3(BMe)_2$ (M = Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>)

Состав клатрохелатов М(Cl<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(BMe)<sub>2</sub> предполагает формирование молекулярной поверхности преимущественно атомами водорода и хлора. Следовательно, межмолекулярные взаимодействия образуются в условиях конкуренции слабых водородных и галогенных взаимодействий. В разделе 2.2.2. отмечались различия в ЭСП для данных молекул (рис. 28), которое отражается на реализации разных наборов межмолекулярных взаимодействий даже для изоструктурных комплексов. Суммарное число и энергия межмолекулярных взаимодействий, В которых участвуют реберные дихлорглиоксиматные фрагменты, также различны. Для изоструктурных железо- и кобальтсодержащих бимакроциклов энергия контактов, в которых участвуют реберные фрагменты, составляет -9.7, -10.8, -12.0 и -10.1, -11.7, -12.6 ккал/моль. Суммарная энергия взаимодействий, в которых участвуют данные молекулы, равна -40.3 и -42.5 ккал/моль, а молекулы Fe(Cl<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(BMe)<sub>2</sub> в моноклинном С2/с полиморфе – -42.0 ккал/моль. Абсолютные значения и взаимное отношение этих величин хорошо согласуется со значениями энергии кристаллической решетки, оцененными с помощью межмолекулярных потенциалов UNI, и равными -39.5, -41.9 и -40.7 ккал/моль. То есть, Fe(Cl<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(BMe)<sub>2</sub> более моноклинный С полиморф стабилен. чем моноклинный Р.



Рисунок 52. Вклад различных типов межмолекулярных взаимодействий в общую энергию связей, площадь молекулярной поверхности полиэдра ВД и поверхности Хиршфельда в структуре (**a**) моноклинного С полиморфа  $Fe(Cl_2Gm)_3(BMe)_2$  (**b**) моноклинного Р полиморфа  $Fe(Cl_2Gm)_3(BMe)_2$  и (**c**) изоструктурного ему Co(Cl\_2Gm)\_3(BMe)\_2.

На рис. 52 для всех трех полиморфов приведены парциальные вклады различных типов межмолекулярных взаимодействий в суммарную энергию или в площадь молекулярной поверхности. Поскольку катионы металла инкапсулированы внутри бимакроцикла и не могут принимать участие в межмолекулярных взаимодействиях, поверхность молекул может быть сформирована атомами Cl, C, N, O, H и B, которые теоретически способны образовывать 21 тип межмолекулярных контактов. В реальности в зависимости от структуры было найдено не более 13 типов взаимодействий в одной структуре, большая часть из которых представлена галогенными связями с участием атомов хлора. Методы, основанные на анализе площади молекулярной поверхности не обнаружили некоторые контакты С...С, N...С или С...Н. Кроме того, оба подхода переоценивают роль водородных связей и недооценивают роль галогенных взаимодействий для стабилизации кристаллической структуры.

#### 3.3.3.4. [Sn(Saldbh)Cl<sub>3</sub>]

В кристаллах данного комплекса с помощью теории AM были обнаружены взаимодействия Cl...Cl, Cl...N, Cl...H, C...C, O...H и H...H, энергия которых изменяется в диапазоне  $E_{CB} = -0.24 - -3.02$  ккал/моль (экспериментальные данные). Наиболее прочная из них – водородная связь N2–H...Cl2 [x+1/2, -y+1/2, z+1/2], причем в сумме со взаимодействиями C–H...Cl их можно считать структурообразующими, поскольку на них приходится -22.1 ккал/моль из общей энергии взаимодействий в -42.8 ккал/моль, в которых участвует молекула. Данный вывод совпадает с результатами кристаллохимического анализа с помощью CMCKB и поверхностей Хиршфельда, согласно которым на связи H...Cl приходится 35.6 или 36.9% молекулярной поверхности (рис. 53).



Рисунок 53.

Вклад различных типов межмолекулярных взаимодействий в общую энергию

связей, площадь молекулярной поверхности полиэдра ВД и поверхности Хиршфельда в структуре [Sn(Saldbh)Cl<sub>3</sub>].

Качественные отличия между различными методами кристаллохимического анализа заключаются в том, что с помощью молекулярных поверхностей можно обнаружить взаимодействия Cl...C, C...O, Cl...O и N...C, для которых не обнаружены КТ(3, –1), а количественные – в том, что первые две модели переоценивают роль взаимодействий C...C и C...H в стабилизации кристаллической структуры.

#### 3.3.3.5. 1-Арил(гетарил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-оны

Состав 1-арил(гетарил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-онов И строение слабых межмолекулярных взаимодействий, предполагают реализацию наиболее прочным из которых является водородная связь С–Н...О с участием атомов кислорода кето-группы. Характеристики этих взаимодействий приведены в табл. 33. Карты деформационной электронной плотности показывают, что водородные связи C–H...O образуются между неподеленными электронными парами на атоме кислорода и областями разрежения электронной плотности на продолжении связей С–Н (рис. 54). В соединениях VAK1,2, образующих димеры из молекул винилацетиленовых кетонов, одна из неподеленных электронных пар на атоме кислорода образует бифуркационную связь с участием двух атомов водорода другой молекулы, тогда как вторая неподеленная пара участвует в образовании водородной связи с атомов водорода третьей молекулы, и связи С...О с атомом углерода четвертой. Цепи «голова-к-хвосту», образованные за счет двух С-Н...О взаимодействий с участием двух неподеленных электронных пар атома кислорода и α(H) атомов обоих фенильных колец дополнительно стабилизированы взаимодействиями С-Н... с участием атомов углерода связи С≡С и четырьмя (для VAK3) или пятью (VAK4) тройной взаимодействиями Н...Н. Несмотря на то, что соединения VAK5 и VAK6 изоструктурны, их молекулярные конформации все же различаются таким

образом, что количество водородных связей с участием атомов кислорода и серы в них различается. Так, карбонильный атом кислорода участвует в трех связях С–Н...О, атом кислорода гетероцикла – в двух, а атом серы гетероцикла – в трех связях С–Н...S.



Рисунок 54. Карты деформационной электронной плотности в области межмолекулярных взаимодействий С–Н...О в соединениях (a) VAK1, (b) VAK3 и (c) VAK5. Красные сплошные и синие пунктирные изолинии, проведенные с шагом  $\pm 0.1$  е Å<sup>-3</sup>, обозначают области накопления и разрежения электронной плотности.

Сравнительный анализ энергии связей показывает, что в каждой из структур водородная связь С–Н...О с карбонильным атомом кислорода действительно является самой прочной. Ее энергия варьирует в диапазоне -1.5 – -2.6 ккал/моль, тогда как для остальных типов взаимодействий не превышает 1.0 ккал/моль. Суммарная энергия взаимодействий VAK1–VAK6 варьирует в диапазоне -29.8 – -47.6 ккал/моль. Полученные значения хорошо согласуются со значениями энергии решетки ( $E_{lat}$ ), вычисленными из потенциалов UNI (-28.1 – -45.8). Кроме того, мы получили линейную корреляцию между значениями - $E_{lat}$  и температурой плавления данных соединений ( $R^2 = 96.5$  %, рис. 54). Известно, что в отсутствие прочных взаимодействий эта зависимость

должна быть линейной [253–255], поэтому полученные данные свидетельствуют в пользу удовлетворительного описания энергии межмолекулярных взаимодействий с помощью формулы (1).



**Рисунок 55.** Зависимость температуры плавления (T<sub>melt</sub>) соединений VAK1–VAK6 от энергии решетки (-E<sub>lat</sub>), вычисленной с использованием уравнения (1).

Сравнение вкладов различных типов межмолекулярных взаимодействий в общую энергию решетки или площадь молекулярной поверхности приведено на рис. 56. В рамках стереоатомной модели и разбиения Хиршфельда выявлены некоторые типы взаимодействий, отсутствующие в анализе кристаллических структур с помощью теории АМ (контакты С...О в структуре VAK1, VAK4, VAK6; О... F в VAK2; С... Br в VAK3; О... О в VAK3, VAK5; С... N в VAK4; С... S в VAK6). Также для молекулярных поверхностей Хиршфельда не наблюдаются контакты О... F и О... О в структурах, соответственно, VAK2 и VAK3. Несмотря на то, что водородные связи С-Н...О считаются слабыми относительно других водородных связей, их реальный В энергию кристаллической решетки органических вклад соединений выше, чем парциальный вклад этих же взаимодействий в площадь молекулярной поверхности. Кроме того, почти для всех соединений вклад гидрофобных взаимодействий Н...Н и С...Н в площадь молекулярной поверхности выше, чем их парциальный вклад в энергию решетки. Вместе с тем, для соединений VAK1–VAK3, в которых отсутствуют гидрофильные

контакты помимо слабых водородных связей С–Н...О в целом вклад гидрофильных и гидрофобных взаимодействий в энергию решетки близок к их парциальному вкладу в молекулярную поверхность (рис. 57). Для соединений VAK4–VAK6, в которых дополнительно присутствуют слабые водородные связи С–Н...N, С–Н...О с фурановым циклом и С–Н...S с тиофурановым разница между вкладами гидрофильных взаимодействий в энергию связей или в молекулярную поверхность становится более выраженной.





VAK3

C.O H.Br Br.Br C.Br

50

40

30

20

10

HLO HLC HLH CLC

Eca NVD HIS

0.0



VAK2







**Рисунок 56.** Вклад различных типов межмолекулярных взаимодействий в общую энергию связей(E<sub>CB</sub>), площадь молекулярной поверхности полиэдра ВД (VD) и поверхности Хиршфельда (HS) 1-арил(гетарил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-онов VAK1–VAK6.





## **3.3.4.** Гидрофобные и гидрофильные взаимодействия в структуре фармацевтически активных субстанций

Как было показано в разделе 3.3.3.4, суммарный парциальный вклад гидрофобных и гидрофильных взаимодействий в молекулярную поверхность или в энергию взаимодействия с окружением 1-арил(гетарил)-5-фенилпент-1ен-4-ин-3-онов очень чувствителен к наличию слабых водородных связей. Практическую важность оценка гидрофильно/гидрофобного баланса несет для молекул фармацевтически активных препаратов, для которых нужно выяснить комплиментарность молекулы к поверхности кармана в макромолекуле, который она занимает при образовании комплекса лиганд – рецептор, или, возможно, к порам носителя, если лекарственный препарат предполагается выпускать в виде гибридного материала или соединения включения с постепенным контролируемым высвобождением препарата. Представляют интерес следующие вопросы: изменяется ли суммарная энергия взаимодействий, в которых участвует молекула, вклад отдельных типов взаимодействий в энергию, вклад гидрофобных и гидрофильных контактов в энергию и следуют ли изменения в парциальных вкладах в площадь молекулярной поверхности выявленным трендам.

#### 3.3.4.1. Бикалутамид

В молекуле бикалутамида благодаря химическому составу возможна реализация трех типов водородных связей, N...H, О...H и F...H. В кристалле прочная межмолекулярная связь О-Н...О самая ИЗ них – между гидроксогруппой и атомом кислорода карбонильной группы, энергия которой, оцененная по формуле (1), составляет всего 2.5 ккал/моль [256]. Энергии остальных взаимодействий не превышают 2.4 ккал/моль. В кристаллах обнаружены два стекинг взаимодействия с участием атомов С(7) и С(15) параллельных циклов и энергиями 0.62 и 0.43 ккал/моль. Для фторвзаимодействие замещенного пикла стекинг поддерживается двумя контактами F(1)····O(3). Суммарная энергия взаимодействий в кристалле моноклинного полиморфа бикалутамида составляет 48.1 ккал/моль, что близко не только к энергии упаковки, оцененной с помощью потенциалов 'UNI' (48.6 ккал/моль), но и к суммарной энергии взаимодействий молекулы бикалутамида с рецепторами. Согласно расчетам EP/MM для комплексов 40jb, 1z95, 4ok1 и 4okx суммарная энергия взаимодействий составляет 45.2, 60.0, 29.6 и 55.2 ккал/моль. В моноклинном полиморфе бикалутамида на долю гидрофильных водородных связей N...Н и О...Н приходится 60 % от суммарной энергии межмолекулярных взаимодействий. Вклад гидрофильных взаимодействий в площадь молекулярной поверхности полиэдра ВД и поверхность Хиршфельда практически совпадает И составляет, соответственно, 29.5 и 29.0 % (рис. 58) и существенно недооценивает их роль в стабилизации кристаллической структуры.



**Рисунок 58.** Вклад различных типов межмолекулярных взаимодействий в общую энергию связей (E<sub>CB</sub>), поверхность Хиршфельда (S<sub>ПX</sub>) и поверхность полиэдра ВД (S<sub>BД</sub>) моноклинного полиморфа бикалутамида.

Для сравнения на рис. 59 приведены парциальные вклады этих же типов взаимодействий в поверхность молекулярного полиэдра ВД в триклинном полиморфе бикалутамида и комплексах с белками 40jb, 1z95, 40k1 и 40kx. Прежде всего стоит отметить, что, несмотря на различную конформацию молекулы бикалутамида во всех кристаллах, площадь ее молекулярной поверхности в комплексах ( $436 - 449 \text{ Å}^2$ ) хорошо воспроизводит значение в моноклинном полиморфе (445 Å<sup>2</sup>), но выше площади поверхности в триклинном полиморфе (400 Å<sup>2</sup>). И в кристаллах, и в комплексах с белком наибольшее количество межмолекулярных взаимодействий отвечает слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействиям. При этом тот факт, что в комплексах с белком молекула находится в гидрофобном окружении приводит к тому, что в два раза вырастает доля диводородных связей (от 19.2 до 39.0 - 41.0%), уменьшается доля водородных связей H...N (от 10.2 до 5.6 – 6.1%), полностью отсутствуют контакты C...C при сохранении доли, отвечающей взаимодействиям Н... F. Наличие гидрофобного окружения также приводит к уменьшению суммарного вклада гидрофильных контактов в молекулярную поверхность до 21.2 – 21.9%. В то же время в триклинном полиморфе бикалутамида вклад гидрофильных взаимодействий в молекулярную поверхность практически совпадает с таковым для моноклинного полиморфа (30.8 и 29.5 %, соответственно).





#### 3.3.4.2. Ацетат абиратерона

Молекула ацетата абиратерона не содержит функциональных групп, способных участвовать в прочных водородных связях, хотя атом азота и атомы кислорода могут образовывать слабые связи С-Н...О. На рис. 60 показан вклад различных типов межмолекулярных взаимодействий в общую энергию упаковки, в поверхность молекулярного полиэдра ВД и поверхность Хиршфельда [257]. Все три метода позволили выявить шесть из десяти теоретически возможных типов межмолекулярных взаимодействий, однако вклад взаимодействий N...C, С...С, О...Н и С...Н в молекулярную поверхность оказался занижен, а взаимодействий Н...Н – завышен по

сравнению с их вкладом в энергию кристаллической упаковки. Вместе с тем, суммарный вклад гидрофильных и гидрофобных контактов хорошо воспроизводится для всех трех методов. Так, вклад гидрофобных взаимодействий в величины E<sub>CB</sub>, S<sub>BД</sub> и S<sub>ПХ</sub> составляет 82, 84 и 84%.





Молекула свободного основания абиратерона меньше по размеру, чем ее ацетат. Объем и площадь полиэдра ВД для свободного основания и ацетата абиратерона равны, соответственно, 424 и 478 Å<sup>3</sup>, и 426 и 480 А<sup>2</sup>. В результате относительный вклад гидрофобных взаимодействий в молекулярную поверхность возрастает до 89%. Однако структурная жесткость молекулы приводит к тому, что площадь поверхности полиэдра ВД, которая отвечает пирид-3-ил замещенному стероидному фрагменту И как следствие взаимодействиям N...Н и С...Н, остается практически неизменной (26.9 и 26.1, и 62.4 и 62.3  $A^2$ , соответственно), а изменение химического состава отражается на роли взаимодействий О...Н и Н...Н в упаковке кристалла (50.8 и 21.2, и 337.9 и 315.7 A<sup>2</sup>) и полном отсутствии взаимодействий С...С и N...С в кристаллах свободного основания. Эффект молекулярного окружения можно проследить на сравнении этих соединений с таковыми в комплексах абиратерона с цитохромом данио рерио (zebrafish) и человека. Молекула
абиратерона структурно жесткая за исключением возможного вращения гетероцикла, и эффект межмолекулярных взаимодействий на реализацию той или иной конформации не выражен. Дополнительная координация молекулы фрагментом гема приводит к увеличению величины  $S_{BZ}(N...H)$  и появлению таких контактов как N...N, N...Fe, H...Fe и C...Fe (табл. 41). В комплексах с рецепторами на контакты N...H, N...N, H...Fe, C...F и Fe-N приходится 23.3(4), 21.7(11), 24.1(9) и 20.1(1) Å<sup>2</sup> в среднем, что близко к значению  $S_{BZ}(N...H) = 26.1$  Å<sup>2</sup> в свободном основании абиратероне. Несмотря на наличие кристаллизационной воды во всех комплексах, водородные связи с участием молекулы фармацевтической субстанции обнаружены лишь в структуре 5uys. Зато в структурах 3ruk и 5uys обнаружены контакты О...О с участием молекулы абиратерона, которые могут служить признаком неудовлетворительного уточнения структуры.

В изоструктурных (Habi)Cl·H<sub>2</sub>O И (Habi)Br·H<sub>2</sub>O наблюдаются бесконечные слои, образованные за счет водородных связей с участием аниона, молекулы воды и протонов гидроксогруппы и пиридиния [258]. Объем абиратерона в кристаллах свободного основания несколько меньше, чем в комплексах с белками, благодаря более эффективной упаковке. Средние значения S<sub>BД</sub>(Abi) и V<sub>BД</sub>(Abi) составляют 451(17) Å<sup>2</sup> и 476(29) Å<sup>3</sup>. Наибольшие различия наблюдаются для взаимодействий О...Н, которым отвечают от 34.9 до 57.7 Å<sup>2</sup> в комплексах, и от 7.2 до 26.9 Å<sup>2</sup> в кристаллах малых молекул. Это связано с наличием большего количества полярных групп и молекул воды в белках. В то же время, вклад контактов С...Н и Н...Н в молекулярную поверхность остается неизменным.

Взаимо-	AbirAc	(Habi)Cl H <sub>2</sub> O	(Habi)Br	abi	3ruk <sup>a</sup>	4r20 <sup>a</sup>	4nkv <sup>a</sup>	5uys <sup>a</sup>
действие			H <sub>2</sub> O					-
00					0-1.5	0.1-0.4		0.4-3.8
ОН	50.8	24.7	26.1	21.2	41.4 - 57.7	50.8-57.7	34.9-53.5	34.9-46.5
NH	26.9	7.2	8.2	26.1	14.3 - 15.4	10.6-10.8	12.2-13.4	12.9-14.6
NN					3.5 - 4.6	5.4-5.5	3.1-5.4	4.9-5.7
NFe					3.7 - 4.3	3.8 - 3.9	2.7-4.6	3.7-4.1
NC	1.0				1.9 - 2.5	2.3-2.4	2.5-4.1	1.8-2.2
HFe					0.3 - 0.9	0.1 - 0.2	0.3-1.8	0.9-1.1
СО	0.8	1.9	1.5			1.8 - 2.2		
CC		0.4	0.6	0.7	2.1 - 4.9	5.4 - 5.8	0.8-2.3	3.0-4.3
СН	62.4	46.9	54.0	62.3	50.0 - 55.6	47.5-47.5	52.4-59.3	56.5-59.9
НН	337.9	306.8	307.2	315.7	313.2–319.1	337.6-343.8	305.4-317.7	313.7-327.3
S <sub>BД</sub>	479.8	425.1	433.5	425.9	443.2-453.6	466.3-479.0	430.1-440.1	447.5-454.6
V <sub>ВД</sub> (Å <sup>3</sup> )	477.7	436.9	489.0	423.8	470.1-478.6	509.0-511.3	438.5-450.2	459.8-473.4

**Таблица 41.** Площадь полиэдра ВД (Å<sup>2</sup>) отвечающая различным типам межатомных взаимодействий в чистом абиратероне, его производных и комплексах с белками.

<sup>а</sup> В кристаллах 3ruk, 4r20,4nkv и 5ys содержится несколько независимых молекул в ячейке, поэтому значения приведены в виде диапазона.

Анализ электронной плотности в структуре (Habi)Вг·H<sub>2</sub>O, полученный с помощью уточнения методом NoSherA2 позволил получить функцию распределения электронной плотности в данной соли, проанализировать ее с помощью функции NCI и визуализировать с помощью функции RDG межмолекулярные взаимодействия. Теория AM подтвердила наличие внутримолекулярных KT(3, -1), отвечающих взаимодействиям H...H, которые показаны на рис. 61. Также для них изображены грани полиэдров BД, общие для двух атомов водорода. Согласно критериям, рассмотренным в разделе 2.2, они являются связывающими, поскольку им отвечают значения  $\Omega = 17$ , 16 и 16%.



Рисунок 61. (a) Молекулярный граф и изоповерхности RDG (0.4 a.u), окрашенные в соответствии со знаком функции signλ<sub>2</sub>; критические точки связей и связевые пути показаны коричневыми сферами и линиями, соответственно. (b) Грани атомных полиэдров ВД взаимодействующих атомов водорода для внутримолекулярных взаимодействий H...H (серые).

#### 3.3.4.3. Фавипиравир

Для двух полиморфов фавипиравира разница в парциальных вкладах отдельных типов межмолекулярных взаимодействий в общую энергию связей и площадь молекулярной поверхности оказалась намного более выраженной, чем в предыдущих рассмотренных случаях. Особенностью данной молекулы является ее жесткое плоское строение и малое число атомов водорода по сравнению с неводородными атомами (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>), причем один из них участвует во внутримолекулярной связи O–H...O [259]. В результате оба

оставшихся атома H(N) и один атом H(C) участвуют в максимально возможном для них количестве водородных связей. Согласно теории AM, в обоих полиморфах было выявлено по одной связи N–H…O, N–H…N, C–H…O и C–H…F. Связи H…C и H…H отсутствуют, а между гетероциклами соседних молекул образуются многочисленные N…C, N…N и N…O взаимодействия (рис. 62). В то же время с точки зрения молекулярных поверхностей, на контакты H…C и H…H приходится до 26% поверхности молекулярного полиэдра BД и до 22% молекулярной поверхности Хиршфельда. Переоценка роли этих взаимодействий для стабилизации кристалла происходит за счет недооценки роли связей N–H…N.





Всего для ромбического и тетрагонального полиморфов фавипиравира в рамках теории AM были обнаружены взаимодействия 8 и 10 различных типов из 15 теоретически возможных. На поверхности молекулярных полиэдров ВД были обнаружены все 15 типов контактов, а на поверхностях Хиршфельда – 13 и 15 типов. Суммарные же различия в роли гидрофильных и гидрофобных контактов выглядят следующим образом. Вклад гидрофильных взаимодействий в общую энергию межмолекулярных взаимодействий для ромбического и тетрагонального полиморфов составляет 61 и 50 %, в площадь

молекулярного полиэдра ВД – 27 и 30 %, а в поверхность Хиршфельда – 30 и 32 %.

#### 3.3.4.4. Ламивудин

Химический ламивудина,  $C_8H_{11}N_3O_3S$ , предполагает состав возможность реализации пятнадцати типов межмолекулярных взаимодействий. Однако в тетрагональном полиморфе ламивудина и в двух комплексах с дезоксицитидин киназой с помощью теории АМ были найдены КТ(3, -1), отвечающие шести типам: прочным и слабым водородным связям Н...О и Н...N, гидрофобным контактам С-Н...Н-С и С-Н...С, а также взаимодействиям S...S и S...C (S...π) [200]. Как и следовало ожидать, наиболее прочные из них, согласно формуле (1), это водородные связи: энергия связи О2-H2...N2 составляет 12.2 ккал/моль, а связей N3-H3A...O3 и N3-H3B...O2, соответственно, 4.3 и 3.4 кДж/моль. Взаимодействие S...S также можно отнести к достаточно прочным (2.5 ккал/моль), тогда как энергии остальных взаимодействий не превышают 1.8 ккал/моль. Вклад гидрофильных взаимодействий в суммарную энергию всех взаимодействий в кристалле, 66.1 ккал/моль, преобладающий и составляет 82% (рис. 63). Благодаря наличию дополнительных функциональных групп, способных образовывать водородные связей в молекуле дезоксицитидин киназы, в комплексах А и В киназы и ламивудина реализуется большее число прочных водородных связей, энергия которых превышает 7 ккал/моль (три и четыре по сравнению с одной в кристалле). Кроме того, наблюдается несколько более слабых водородных связей с энергией от 2 до 7 ккал/моль, а также ряд гидрофобных и дисперсионных взаимодействий (всего семь из пятнадцати теоретически возможных типов связей). Комплекс В является единственным из трех рассмотренных соединений ламивудина, в котором реализуется стекингвзаимодействие между дикидроксипиримидин-2-оновым фрагментом молекулы ламивудина и фенильной группой фенилаланина. Как видно из рис. 63, а, абсолютное значение энергии, приходящееся на гидрофобные

взаимодействия, невзирая на различия в окружении молекулы ламивудина, варьирует в узких пределах от 10.0 до 12.5 ккал/моль, тогда как энергия гидрофильных взаимодействий за счет наличия дополнительных водородных связей в комплексах с дезоксицитидин киназой заметно выше, чем в кристалле. Интересно отметить, что несмотря на наличие множества межмолекулярных водородных связей, заряд молекулы ламивудина в комплексах, оцененный как сумма зарядов атомных бассейнов, остается практически нулевым (0.043 и 0.025 е), вероятно потому, что перераспределение заряда за счет водородных связей частично компенсируется межмолекулярными взаимодействиями с участием атома серы и гетероцикла.



**Рисунок 63.** Вклад гидрофильных (желтые и оранжевые) и гидрофобных (синие) межмолекулярных взаимодействий в (**a**) общую энергию связей, (**b**) площадь молекулярной поверхности полиэдра ВД и (**c**) площадь поверхности Хиршфельда в структуре тетрагонального полиморфа ламивудина и комплексов A и B с дезоксицитидин киназой.

В результате наличия «дополнительных» водородных связей, суммарная энергия связей, в которых молекула ламивудина участвует в комплексах A и B, составляет 94.3 и 76.4 ккал/моль, что на 32 и 17% выше, чем в кристалле (рис. 63). Изменения в молекулярном окружении также отражаются на увеличении вклада гидрофильных взаимодействий, большую часть из которых составляют контакты N-H...O и O-H...O, в суммарную энергию (89 и 88% по сравнению с 82% в комплексах A, B и в кристалле). Конкуренция между различными типами взаимодействий приводит также к тому, что в комплексах A и B отсутствуют контакты S...S, поскольку молекулы дезоксицитидин киназы не содержит соответствующие атомы серы, а вместо этого образуются водородные связи с участием атомов серы.

Анализ вклада различных типов межмолекулярных взаимодействий в молекулярную поверхность показал, что и стереоатомная модель, И поверхности Хиршфельда содержат информацию о «вынужденных» контактах, для которых не обнаружены критические точки связи. Так, в кристалле, комплексах А и В оба метода обнаружили 11, 9 и 11 типов взаимодействий вместо 6, 7 и 7 согласно теории АМ. Кроме того, оба метода практически в два раза недооценивают вклад гидрофильных взаимодействий в стабилизацию молекулярного окружения по сравнению с энергией взаимодействий (30-45%) vs. 82 – 89%). Для комплекса В, в котором реализуются удлиненные межмолекулярные расстояния, оба метода показывают увеличенные значения молекулярного объема и площади молекулярной поверхности, что делает ненадежными и все остальные количественные данные. Тем не менее, для комплекса А и кристалла все три метода подтвердили постоянства вклада взаимодействий гидрофобных увеличение гидрофильных И вклада взаимодействий при увеличении в окружении количества функциональных групп, способных участвовать в образовании водородных связей.

Зная ограничения разбиения Вороного-Дирихле, интересно проанализировать этим методом другие соединения, содержащие молекулу ламивудина. Это 19 кристаллических соединений, содержащих нейтральную молекулу ламивудина или ее катион, и четыре комплекса лиганд-рецептор, в которых содержится молекула ламивудина или ее фосфат-содержащее Необходимым производное. условием было отсутствие анализа разупорядоченных функциональных групп и явных пустот в окружении молекулы ламивудина. Независимо от конформации молекулы и природы окружения, молекулярный объем и площадь молекулярной поверхности оказались равными 250(13) Å<sup>3</sup> и 270(11) Å<sup>2</sup> и увеличиваются для фосфата (399 Å<sup>3</sup> и 398 Å<sup>2</sup>) и трифосфата (521(30) Å<sup>3</sup> и 502(20) Å<sup>2</sup>) ламивудина. Вклад гидрофильных взаимодействий в молекулярную поверхность полиэдра ВД

изменяется от 36 до 61%. Анализ аномально больших вкладов некоторых типов межмолекулярных взаимодействий в молекулярную поверхность позволяет обнаружить в структуре кристаллов халькогенные связи и связи S...H (рис. 64).



**Рисунок 64.** Межмолекулярные взаимодействия S...H и S...S, представленные как общая площадь молекулярной поверхности, в кристаллах (а) 3TC · 0.5H<sub>2</sub>O [260] и (b) H3TC(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)·0.5H<sub>2</sub>O [261].

Полученные свидетельствуют данные TOM, что выраженная 0 прочностью различных корреляция между типов взаимодействий и соответствующей площадью молекулярной поверхности Хиршфельда или молекулярного полиэдра ВД отсутствует. Парциальный вклад гидрофобных С-Н...С и Н...Н взаимодействий в площадь молекулярной поверхности заметно выше их вклада в суммарную энергию межмолекулярных взаимодействий молекулы, тогда как роль прочных водородных остается недооцененной. взаимодействий Данный вывод находится в соответствии с работами [262-264], отмечавшими незначительный вклад диводородных связей в энергию решетки. В результате, чем больше в молекуле или в ее окружении функциональных групп, способных к образованию водородных связей, тем более выражена разница между парциальным вкладом различных типов межмолекулярных взаимодействий в суммарную энергию взаимодействий и площадь молекулярной поверхности.

## Глава 4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СМСКВ ДЛЯ СИСТЕМАТИЗАЦИИ БОЛЬШИХ МАССИВОВ СТРУКТУРНЫХ ДАННЫХ

Благодаря возможности проведения быстрых вычислений большого количества структурных данных, СМСКВ получила большое распространение в кристаллохимическом анализе. Традиционными объектами исследования были атомы в различном окружении [2,40,237,238] или подрешетки однотипных атомов [265], гомомолекулярные соединения [39,47,228], а основной целью исследования была проверка принципов упаковки атомов или молекул В кристаллическом пространстве. Co временем объектом исследования нередко становились межмолекулярные взаимодействия и закономерности их изменений в ряду однотипных соединений [81-84]. Рассмотрим некоторые примеры возможностей такого кристаллохимического анализа.

## 4.1. Особенности подрешеток, образованных галогенными связями Br...Br

Многие полигалогениды являются твердыми электролитами, где процесс переноса заряда в кристалле, как считается, происходит по механизму Гротгуса с переносом заряда по связям Hal-Hal и Hal...Hal [266]. Таким образом, для поиска соединений, потенциально обладающих свойствами твердого электролита среди полибромидов, необходимо проанализировать особенности супрамолекулярной организации в подрешетке из атомов галогена. Как мы показали в Разделе 2.2.2.1. на примере 17 соединений, большинство связей Br...Br с энергией  $E_{CB} > 1$  ккал/моль также характеризуются величиной телесного угла  $\Omega > 8$  %, что позволяет использовать стереоатомную модель для поиска ковалентных связей Br...Br поиска ковалентных связей Br...Br поиска ковалентных связей Br...Br с энергией совалентных связей Br...Br с энергией совалентных связей Br...Br совалентных связей Br...Pr. совалентных связей Br...Br совалентных связей Br...Pr. совалентных связей Br...Pr. совалентных связей Br...Br совалентных связей Br...2(Br.2) {GAQLOA} и (C\_5H\_12BrN\_2)2(Br.8) {PAQSAE} собразуют изолированные

кластеры за счет связей Br...Br II типа, но слоистые и каркасные архитектуры за счет всех прямых взаимодействий Br...Br (табл. 42, рис. 65). Поскольку они демонстрируют высокую ионную проводимость, это означает, что для поиска ионных проводников в полибромид-содержащих соединениях нужно анализировать все прямые взаимодействия между атомами галогена.

**Таблица 42.** Размерность сеток в подрешетки из атомов брома согласно теории AM и стереоатомной модели.<sup>а</sup>

Соединение	Сетка1	Сетка2	Сетка3	Рефкод <sup>ь</sup>
$(C_{14}H_{20}Br_2N_4S_6)Br_2\cdot 3Br_2$	2D: hcb	2D: cpf	3D:	BAXNEU
		_	4,4,6T199	
$(C_{5}H_{6}BrS_{4})(Br_{3}) \cdot 0.5Br_{2}$	0D: 1,2,2M5-1	2D: <b>bex</b>	2D: <b>bex</b>	BIMPAO
$(PhN_2)(Br_3)$	0D	2D: sql	2D: sql	BZDZTB
$(Me_2SBr)_2Br(Br_4)_{0.5}$	0D: 1,2M3-1	1D: 2C-1	2D: cpk	FIMDOU
(Me <sub>2</sub> SBr)Br·Br <sub>2</sub>	1D: 2C1	3D	3D	FIMGIR
((PhSe) <sub>3</sub> Br <sub>5</sub> )Br <sub>2</sub> <sup>c</sup>	0D: 1,4M5-1	2D: 4,6L26	2D: dha	GAQLOA
$(Et_4N)Br \cdot 4(Br_2)^c$	2D: sql	3D	3D	HAZWAI
$(H_3O)(Br_3) \cdot (C_{20}H_{20}Br_4O_{6)}) \cdot$	0D: 1,4M5-1 +	2D: <b>bex</b>	2D	ICOVUS
$\mathrm{Br}_2$	1M2-1			
$(C_{12}H_{28}N)(Br_9)^{c}$	3D: sqc188	3D: sqc188	3D: sqc932	ODAQER
$(C_5H_{12}BrN_2)_2(Br_8)^{c}$	0D: 1,2M3-1	3D	3D	PAQSAE
$(C_{24}H_{54}AuP_2)(Br_3) \cdot Br_2$	1D: 2C1	1D: 2C1	1D: 2C1	SAQVAI
$\mathrm{Br}_2$	2D: sql	3D: <b>bcu-x</b>	3D: <b>bcu-</b> x	201693
$[TeBr_3][AuBr_4] \cdot 0.5Br_2$	0D	3D	3D	63129
$(S_4N_3)(Br_3)$	0D	0D: 1M2-1	1D:	14049
			(4,4)(0,2)	
$(B((CH_3)_2NCHO)_4)(Br_3)_2Br$	0D: 1M2-1	0D: 1,3M6-	0D: 1,3M6-1	170835
		1		
Cs(Br <sub>3</sub> )	0D	3D: vcs	3D: cco	22130
$[PBr_4]Br \cdot Br_2$	1D: 2C1	3D	3D	1601499
$(CS_3N_2Br)(Br_3)$	1D: 2C1	2D: <b>dhb</b>	3D: tcj/hc	32746

<sup>а</sup> В колонках Сетка1, Сетка2 и Сетка3 приведена топология сеток, образованных взаимодействиями Вг...Вг II типа, связевыми путями и всеми прямыми контактами Вг...Вг. Обозначение топологии приведено в соответствии с номенклатурой, данной в работах [267,268]. 0D, 1D, 2D и 3D обозначает, соответственно, изолированные кластеры, цепи, слои и каркасы. <sup>b</sup> Рефкод соединения в базе данных CSD (буквенный) или ICSD (численный). <sup>c</sup> Соль является твердым электролитом, согласно литературным данным.



Рисунок 65. Фрагмент (a) кристаллической структуры  $((PhSe)_3Br_5)\cdot 2(Br_2)$  {GAQLOA} (без атомов водорода), (b) подрешетки атомов брома и (c) сетки, образованной за счет галогенных связей типов II и I.

204 Результаты анализа галогенных подрешеток В структуре полибромидов и бромид-сольватов, обнаруженных в базах данных о кристаллическом строении неорганических или органических соединений, свидетельствуют о том, что большинство этих соединений содержат изолированные молекулы Br<sub>2</sub>, полибромид анионы или их кластеры, если принимать во внимание только галогенные связи Br...Br тип II (рис. 66) [203]. Если же учитывать все прямые взаимодействия Br...Br, то 64% соединений содержат полимерные (цепочечные, слоистые или каркасные) архитектуры, образованные за счет ковалентных и нековалентных взаимодействий с участием атомов брома. На тип архитектуры влияют не только вид полианиона, но и размер катиона и аниона и наличие других атомов брома в структурных единицах, образующих кристалл.



Рисунок 66. Размерность архитектур, образованных за счет (слева) ковалентных связей Br–Br и галогенных связей Br…Br II типа и (справа) всех прямых взаимодействий Br…Br.

Бромсодержащие катионы и комплексы были обнаружены в 173 из 204 соединений. В присутствии бромид-ИЛИ полибромид-анионов большинство Br-содержащих катионов или неорганических комплексов выступают как концевые группы или не принимают участие в галогенных связях (99 и 44 соли, соответственно). Однако в 73 соединениях эти атомы брома выступают как мостиковые лиганды, участвующие в образовании ванвзаимодействий. Кроме того, дер-ваальсовых если рассматривать полиэдрические неорганические анионы ( $[AuBr_4]^2$ ,  $[BiBr_5]^2$ ,  $[SbBr_6]^2$ ,  $[Te_2Br_{10}]^{2-1}$ и др. не как изолированные атомы брома, а отдельные мостиковые единицы, то соли на их основе также будут как правило образовывать периодические архитектуры за счет галогенных связей, как было показано в обзоре [269]. Таким образом, использование бромсодержащих катионов и комплексов образованной может повысить размерность сетки, галогенными взаимодействиями.

Размер катиона не коррелирует с его способностью «изолировать» полибромид-анионы. С одной стороны, такие объемные катионы как  $((Ph_3EtP)^+, (Ph_4P)^+, [(C_{20}H_{31}N)_2Au]^+$  и другие не дают анионам Br<sub>3</sub><sup>-</sup> в структурах соответствующих солей образовывать периодические сетки, однако изолированные анионы Br<sub>3</sub><sup>-</sup> также были обнаружены в солях (n-Bu<sub>4</sub>N)(Br<sub>3</sub>) {JEPGUG01}, ((n-Pr)\_4N)(Br<sub>3</sub>) {QULTOG01}, ((Me\_2N)\_2CBr)(Br<sub>3</sub>) {PAQRUX} и (Me\_4P)(Br<sub>3</sub>) {REKBEO}. С другой – некоторые весьма объемные, но плоские дициклогексан-18-краун-6, гетероциклические соединения, 8-

(фенилтиолато)нафтил)-дифенил-селен и др. упаковываются таким образом, что позволяют анионам образовывать периодические ассоциаты за счет галогенных связей.

Обогащенные бромом соединения наиболее склонны образовывать периодические сетки за счет галогенных связей. Например, в солях  $(C_{14}H_{20}Br_2N_4S_6)Br_2\cdot 3Br_2$  {BAXNEU},  $(C_8H_{20}N)(Br_3) \cdot 2Br_2$  {BEGJUV},  $(C_{10}H_{10}N)(Br_3) \cdot 0.5(Br_2)$  {CITKOI},  $(C_{13}H_{30}N)[Br_{10}Pt_2]_{0.5} \cdot 1.5(Br_2)$  {GEYHUQ}, (Et<sub>4</sub>N)Br · 4(Br<sub>2</sub>) {HAZWAI}, (BuMeN(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>)(Br<sub>3</sub>) · 4.5Br<sub>2</sub> {IQETII}, (C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>BrPS<sub>3</sub>)Br · 1.5Br<sub>2</sub> {LIRYAO}, (n-Bu<sub>4</sub>N)(Br<sub>9</sub>) {ODAQER}, (Ph<sub>3</sub>PBr)(Br<sub>7</sub>) {QIFDIV}, (Ph<sub>3</sub>PBr)Br· 3Br<sub>2</sub> {RAQGUN}, (C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>)Br · 4Br<sub>2</sub> {TILVOB}, (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>3</sub>Se)<sub>2</sub>Br(Br<sub>3</sub>) · 1.5Br<sub>2</sub> {WATHOR} и Br<sub>2</sub> {201693} наблюдаются слоистые и каркасные сетки, образованные только за счет ковалентых связей и галогенных связей II типа.



**Рисунок 67.** Идеализированный вид наиболее распространенных сеток, образованных за счет взаимодействий Br...Br.

Распределение цепей, слоев и каркасов по различным типам ассоциатов также неравномерно. Среди всех цепочечных структур 71% приходится на простые цепи с топологией 2С1 (рис. 67), иногда декорированные дополнительными концевыми атомами брома. 32% слоистых сеток приходится на плоско-квадратную сетку (sql) или сетку со структурой сот (hcb), которые также являются наиболее часто-встречающимися среди сеток, образованных за счет водородных связей [270] и в слоистых координационных полимерах [271]. Трехмернопериодические каркасы, как правило, образованы

полибромидами и нередко образуют ранее неизвестные сетки. В сумме 21% из 204 соединений образует одну из семи архитектур, изображенных на рис. 67.

Вопрос размерности галогенных подрешеток может быть связан не только с физическими свойствами вещества, но и с описанием, анализом и интерпретацией результатов. Например, ряд бромид-содержащих соединений в работах [205–210] был проанализирован с помощью теории АМ для расчетов изолированных молекулярных кластеров. Однако в некоторых случаях не было очевидно, по каким критериям были отобраны молекулярные кластеры и галогенные пары для анализа, если структура кристалла предполагает взаимодействий. большее число галогенных Кристаллы (C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S<sub>6</sub>)Br<sub>2</sub>·3Br<sub>2</sub> {BAXNEU} были описаны как первый пример полибромида с бесконечной слоистой структурой, образованной за счет галогенных связей [272], однако ранее были опубликованы и другие структуры, например,  $(Me_2SBr)_2Br(Br_4)_{0.5}$  {FIMDOU}, структура которых содержит слои с еще более короткими связями Br...Br.

Поиск взаимосвязей между особенностями подрешетки, образованной атомами брома, и ионной проводимостью, к сожалению, ограничен малым числом экспериментальных данных о последней. Соли (Et<sub>4</sub>N)Br · 4(Br<sub>2</sub>) {HAZWAI}, (C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>N)(Br<sub>9</sub>) {ODAQER} и (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>BrN<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Br<sub>8</sub>) {PAQSAE} при 50, 50 и 33° С имеют электропроводность 100, 53 и 43 мСм см<sup>-1</sup>. Все они относятся к соединениям с высоким содержанием брома, где анионная подрешетка образует трехпериодические каркасы за счет связей Br...Br с энергией 1.0-9.0 ккал моль<sup>-1</sup> для первого соединения и 2.0 – 6.7 ккал моль<sup>-1</sup> для двух остальных. Поэтому причины двухкратной разницы в их электропроводности не ясны. Тем не менее, можно предположить, что обогащенные бромом соли  $\{BEGJUV\}, (C_8H_{12}N)(Br_3)$  $(C_8H_{20}N)(Br_3)$  $2Br_2$ •  $Br_2$ {BEGKEG}, • 4.5Br<sub>2</sub> {FIDBOM}, (BuMeN(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>)(Br<sub>3</sub>)  $\cdot$  $(C_5H_{10}BrN_2)_2(Br_6)$ {IQETII},  $(C_{10}H_{24}N_4)(Br_3)_2$  {PITLEL},  $(C_7H_{14}N_2(Br_8)$  {REKBAK} и  $(C_{10}H_{19}N_2)Br \cdot 4Br_2$ {TILVOB}, в структуре которых также наблюдаются 3D каркасы,

образованные за счет ковалентных и галогенных связей с участием атомов брома также могут обладать высокой электропроводностью.

## 4.2. Анализ межмолекулярных взаимодействий в полиморфах различных соединений с помощью k-Ф критерия

В работе [273] был предложен метод k-Ф анализа полиморфных соединений, который позволяет установить область существования различных фаз одного и того же соединения на основании анализа внутри- и межмолекулярных взаимодействий. В рамках этого метода каждая грань полиэдра ВД между атомами A<sub>1</sub> и A<sub>2</sub> описывается дополнительным дескриптором, рангом грани (РГ), который равен числу ковалентных связей в кратчайшей цепи между ними. Т.е. для ковалентных связей РГ = 1, для внутримолекулярных и межмолекулярных нековалентных взаимодействий РГ принимает значения > 1 и 0, соответственно. В таком случае различные конформации молекулы будут характеризоваться либо различным суммарным числом граней с  $P\Gamma > 1$ , либо, при совпадении их общего числа, хотя бы для одной пары элементов будет различаться значение РГ. Модуль разницы между числом взаимодействий некоторого типа A/Z с одинаковым PГ для двух молекулярных полиэдров ВД обозначается как  ${}^{>1}\phi_{AZ}$ , а сумма  ${}^{>1}\phi_{AZ}$  по всем обнаруженным типам взаимодействий A/Z – как <sup>>1</sup>Ф. Критерий k-Ф для анализа полиморфизма предполагает, что две кристаллические структуры считаются принадлежащими одной фазе, если их молекулярные полиэдры ВД характеризуются a) одинаковым значением  $^{>1}k$  и b)  $^{>1}\Phi = 0$ . В то время как величины  $^{>1}$ k и b)  $^{>1}\Phi = 0$  описывают конформацию самой молекулы,  $^{0}\phi_{AZ}$  и  $^{0}\Phi$ являются дескрипторами упаковки, поскольку отвечают межмолекулярным позволяют различать взаимодействиям и полиморфы. образованные молекулами в одной конформации, но упакованные по-разному.

#### 4.2.1. Фотохромные соединения состава С<sub>w</sub>H<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>

Данный метод кристаллохимического анализа был применен к полиморфным соединениям состава С<sub>w</sub>H<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, проявляющим фотохромные

свойства [81]. Из Кембриджской базы данных о строении соединений были выбраны i) соединения состава  $C_wH_xN_yO_z$ , имеющие более двух полиморфных модификаций, *ii*) кристаллическое строение всех модификаций было определено с R < 0.08, *iii*) были определены координаты всех атомов, включая водород, iv) в структуре отсутствует разупорядочение атомов, v) для данных соединений обнаружены фото- или термохромные свойства. Данным условиям удовлетворяли пять соединений, представленных на рис. 68. Основные структурные данные для их полиморфов приведены в табл. 43.



Phch1–Phch5,

Рисунок 68. Строение фотохромных соединений изученных с помощью k-Ф анализа.

### Таблица 43. Некоторые характеристики полиморфов соединений Phch1-

#### Phch5.

Соедине-	Рефкод	Пр. гр.	Te, K	Межмолекулярн		Внутримолекулярн		
ние				ые		ые взаи	модействия	
				взаим	одействия			
				<sup>0</sup> k	<sup>0</sup> S, Å <sup>2</sup>	<sup>&gt;1</sup> k	<sup>&gt;1</sup> S, Å <sup>2</sup>	
Полиморф С	$H_{13}H_{11}NO (Phch1)$	I				1		
Phch1-1A	SALCAN01	Р	120	268	281.5	49	100.3	
		212121						
Phch1-2B	SALCAN03	P bc2 <sub>1</sub>	120	264	282.2	41	97.8	
Phch1-3C <sup>b</sup>	SALCAN04	P 1	120	258	293.6	53	103.8	
Полиморф C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Phch <b>2</b> )								
Phch2-1A	RIGHUK01	P 2 <sub>1</sub> /c	296	282	324.3	72	181.5	
Phch2-2A	RIGHUK05	P 2 <sub>1</sub> /c	316	284	325.0	71	185.4	
Phch2-3A	RIGHUK06	P 2 <sub>1</sub> /c	319.7	282	325.3	72	183.8	
Phch2-4A	RIGHUK07	P 2 <sub>1</sub> /c	324	282	324.9	72	185.4	
Phch2-5B	RIGHUK08	P 2 <sub>1</sub> /c	328.9	284	327.2	71	179.1	
Phch2-6B	RIGHUK09	P 2 <sub>1</sub> /c	337.5	284	329.5	72	180.9	
Phch2-7B	RIGHUK	P 2 <sub>1</sub> /c	343	286	327.6	78	177.3	
Phch2-8C	RIGHUK04	C c	293	283	322.5	75	169.4	
Полиморф С	17H12N4O4 (Phch3	<b>B</b> )					·	
Phch3-1A	ZOGQAN04	P na21	78	358	387.1	87.5	171.8	
Phch3-2A	ZOGQAN02	P na21	173	353	386.5	91.5	180.2	
Phch3-3B	ZOGQAN03	P 2 <sub>1</sub> /c	173	374	387.9	80	173.8	
Phch3-4C	ZOGQAN05	P 2 <sub>1</sub> /c	78	346	379.8	90	176.1	
Polymorphs of	of C <sub>39</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Pl	nch4)						
Phch4-1A	ATIWOP	P 2 <sub>1</sub> /n	296	596	409.8	300	750.0	
Phch4-2B	ATIWOP01	C 2/c	296	628	408.2	293	621.6	
Polymorphs of	of C <sub>22</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub> (Pho	ch <b>5</b> )						
Phch5-1A	MOPNAH	P 2 <sub>1</sub> /n	295	416	471.8	161	389.7	
Phch5-2A	MOPNAH03	P 2 <sub>1</sub> /n	93	412	467.3	161	387.5	
Phch5-3A	MOPNAH05	P 2 <sub>1</sub> /n	110	414	467.8	162	388.2	
Phch5-2B	MOPNAH01	P 2 <sub>1</sub> /c	293	406	488.4	166	405.3	
Phch5 -3C	MOPNAH02	C 2/c	295	412	459.4	161.5	402.9	

а T<sub>e</sub> – температура эксперимента, k – число меж- (<sup>0</sup>k) и внутримолекулярных (<sup>>1</sup>k) взаимодействий на одну молекулу. <sup>0</sup>S – площадь молекулы, <sup>>1</sup>S площадь полиэдров ВД, отвечающая внутримолекулярным контактам на одну молекулу. b Для двойникового кристалла приведены значения для главной компоненты.

Данные, приведенные в табл. 43, свидетельствуют о том, что величины к чувствительны как к конформации молекулы, так и к ее упаковке. Вклад различных типов внутримолекулярных взаимодействий в величину <sup>>1</sup>k для полиморфов 3-метил-2-(2',4'-динитробензил)пиридина показан в табл. 44. Некоторые ИЗ структур характеризуются одинаковым числом внутримолекулярных взаимодействий, например, для 2-1А, 2-3А, 2-4А, 2-6В значение <sup>>1</sup>k равно 72. Однако из этих соединений лишь 2-3А и 2-4А характеризуются  $^{>1}\Phi = 0$  и могут считаться идентичными по конформации. Все остальные соединения в этом ряду обладают разными наборами внутримолекулярных взаимодействий. Например, для 2-2А и 2-5В значение <sup>>1</sup>k равно 71, однако во втором случае возникает один дополнительный контакт С...О и один С...С с РГ = 6 и 2, соответственно, тогда как взаимодействия H...C и H...H с PГ = 2 и 4 исчезают. Следовательно, для этой пары соединений  $^{>1}\Phi = 4$ . Какие именно внутримолекулярные взаимодействия появляются или исчезают для пар атомов с  $P\Gamma = 5 - 7$  показано на рис. 69. Таким образом, согласно k-Ф критерию восемь структур 3-метил-2-(2',4'динитробензил)пиридина содержат молекулы в семи разных конформациях. Остальные рассмотренные соединения во всех случаях различаются конформацией, хотя упаковка некоторых анилов характеризуется одинаковым значением <sup>0</sup>k. Иными словами не только молекулы соединения могут, имея одну конформацию, упаковываться разными способами, но и молекулы в наборы конформациях разных могут реализовывать одинаковые межмолекулярных взаимодействий.



**Рисунок 69.** Внутримолекулярные взаимодействия N...N, N...O и C...O (показаны тонкой сплошной линией, пунктиром или точками) с  $P\Gamma = 5 - 7$ .

**Таблица 44.** Число внутримолекулярных контактов в полиморфах 3метил-2-(2',4'-динитробензил)пиридина.<sup>а</sup>

Тип контакта	РΓ	<b>2</b> -2A	<b>2</b> -5B	<b>2</b> -1A	<b>2</b> -3A	<b>2</b> -6B	<b>2</b> -8C	<b>2</b> -7B
00	2	2	2	2	2	2	2	2
NO	6	2	2	2	2	2	1	2
СО	2	4	4	4	4	4	3.5	4
	3	2	2	2	2	2	<u>2.5</u>	<u>1</u>
	4	1	1	1	1	1	1	1
	5	1	1	1	1	1	1	1
	6	-	<u>1</u>	-	-	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>
	7	-	-	-	1	1	-	<u>1</u>
НО	4	3	3	3	3	3	3	3
	5	1	1	1	1	1	1	1
	8	1	1	1	1	1	<u>1.5</u>	1
NN	5	1	1	1	1	1	<u>0.5</u>	1
CN	2	2	2	2	2	2	3	3
	3	2	2	2	2	2	1	2
	4	2	2	2	2	2	2.5	2
HN	2	1	1	1	1	1	1	1
	3	3	3	3	3	3	2.5	4
	4	1	-	-	-	-	0.5	-
	5	-	-	-	-	-	0.5	-
CC	2	7	8	7	7	8	7	7
	3	1	1	-	1	1	2.5	1
НС	2	16	15	15	16	16	16	18
	3	4	4	7	4	4	7	7
	4	2	2	1	2	2	1	2
НН	2	4	4	4	4	4	4	4
	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	3	2	3	3	2	2.5	2
	5	3	3	4	3	3	3	3
Всего	-	71	71	72	72	72	75	78

<sup>а</sup> Значения <sup>PГ</sup>k выделены жирным, если они отличаются от соответствующей величины для структуры **2**-2А.

Для кристаллов соединений, способных участвовать в твердофазных реакциях, рентгеноструктурный анализ (РСА), как правило, дает информацию о начальном или конечном состоянии системы. Структурный анализ изменений в фотохромных соединениях ограничен данными *N*-3,5-ди-*трет*-бутилсалицилиден-3-нитроанилина [274]. В случае фотохромных 2-

(фенилиминометил)фенола 4,4'-метиленбис(N-салицилиден-2,6-И диизопропиланилина) причиной изменения свойств является кето-енольная 2-гидроксибензилиденамина таутомерия [275,276], где протон гидроксогруппы под действием фото- или термовозбуждения мигрирует к атому азота, участвующему в О-Н... N связи. Следовательно, начальное положение фотохромных соединений этой группы должно характеризоваться наличием общей грани Н... N между полиэдрами ВД атомов гидроксильной группы и атома азота амино-группы. Действительно, для всех полиморфов 2-4,4'-метиленбис(N-салицилиден-2,6-(фенилиминометил)фенола И диизопропиланилина) установлено наличие фото- или термохромизма и подтверждена конформация, в которой наблюдается внутримолекулярная водородная связь О–Н... N.

Фотохромизм 3-метил-2-(2',4'динитробензил)пиридина и 6-(2',4'динитробензил)-2,2'-бипиридина обусловлен внутримолекулярным переходом бензильного протона на атом азота пиридила через аци-нитро интермедиат [277–280]. При этом два из шести полиморфов данных соединений (обозначенные как 2-8С и 3-3В) фотоинертны. Шерл и др. (Scherl et al. [279]) и Шмидт и др. (Schmidt et al. [280]) предположили, что фотоинертность обусловлена π-π взаимодействиями между пиридиновым и фенильным циклами, либо стерическими препятствиями, которые не позволяют вращение нитро-группы в интермедиате.

В соответствии с данными стереоатомной модели, фотоинертные полиморфы единственные обладают межмолекулярными невалентными взаимодействиями N...N между нитрогруппой и гетероциклом (в качестве примера см. рис. 70) с r(N...N) = 3.34 - 4.11 Å. В то же время во всех фотохромных полиморфах обнаружен внутримолекулярный контакт N...N с  $r(N...N^*) = 2.86 - 3.15$  Å, с учетом которого можно считать, что в начальной стадии реакции фрагмент N\*-C-CH<sub>2</sub>-C-C-NO<sub>2</sub> замкнут в шестичленное кольцо (Рис. 70). В таком случае, возможно, межмолекулярные связи между нитрогруппой и азациклом в структуре фотоинертных **2**-8C и **3**-3B предоставляют

альтернативный путь переноса заряда и препятствуют возникновению фотохромного эффекта.



photochromic

non-photochromic

Рисунок 70. Фрагмент кристаллической структуры и взаимодействия N...N в структурах Phch3-1A (а) и Phch3-3B (b). Грань полиэдра ВД, отвечающая данному взаимодействию, выделена фиолетовым.

### 4.2.2. Анализ межмолекулярных взаимодействий в гексадецилборсодержащих клатрохелатах

k-Ф анализ был применен для анализа фазового перехода в изоструктурных M(Cl<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(B*n*-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)<sub>2</sub> (M = Co(II), Fe(II)), который в случае кобальт-содержащего клатрохелата сопровождается спин-кроссовером [281]. Для обоих монокристаллов был проведен многотемпературный рентгеноструктурный эксперимент, изучены данные термогравиметрии и SQUID магнитометрии. Данные магнитных измерений показывают, что мелкокристаллический образец (порошок) претерпевает пологий полностью

обратимый спин-кроссовер при температуре около 225 К (Рис. 71). Аномальное поведение образца предположительно можно отнести на счет фазового перехода, подтвердить который решили с помощью структурных данных и термогравиметрии. Данные ДСК однозначно свидетельствуют, что не только в кобальт-содержащем клатрохелате, но и в изоструктурном ему фазовый переход, комплексе железа имеется несмотря на что TO, группа остается неизменной, а параметры пространственная ячейки изменяются монотонно. Данные ДСК для железо-содержащего комплекса регистрируют один фазовые переход с T<sub>C-C</sub> = 173 К, тогда как для кобальтового аналога наблюдаются два максимума до начала плавления при 250 и 273 К (табл. 45).



Рисунок 71. Температурно-зависимое поведение магнитной восприимчивости мелкокристаллического порошка клатрохелата Co(Cl<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(B*n*-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)<sub>2</sub> при охлаждении (•) и нагревании (•). Выносной элемент графика детально иллюстрирует фрагмент кривой при температуре около 230 К.

**Таблица 45.** Результаты ДСК анализа (К, кДж моль <sup>-1</sup>) фазовых переходов в гексадецилбор-шапочных клатрохелатах.

Комплекс	Фазовы	е переход	исталле	Плавление		
	$1 \leftrightarrow 2$		$2 \leftrightarrow 3$			
	Т	$\Delta H$	Т	$\Delta H$	Т	$\Delta H$
$Fe(Cl_2Gm)_3(Bn-C_{16}H_{33})_2$	173 <sup>a</sup>	3.97			408	94.34
$Co(Cl_2Gm)_3(Bn-C_{16}H_{33})_2$	250	1.35	273	1.21	412	94.60
	250 <sup>a</sup>	$0.45^{a}$			412 <sup>a</sup>	94.60 <sup>b</sup>

<sup>а</sup> Температура перехода и теплота при повторном нагревании после плавления. <sup>b</sup> Повторное нагревание после плавления.

Структурные данные, полученные при разных температурах, были проанализированы с точки зрения изменений геометрии координационных соединений, молекулярной конформации И межмолекулярных взаимодействий при увеличении температуры. Жесткость хелатного фрагмента N=C-C=N приводит к постоянству хелатного угла N-M-N и других параметров самой клетки за исключением ее скручивания относительно псевдо-оси третьего порядка, проходящей через атомы бора, которое определяется природой инкапсулированного катиона металла. Для иона железа(II) координационный полиэдр  $FeN_6$  характеризуется геометрией, промежуточной между тригональной призмой и тригональной антипризмой (при 240 К  $\varphi = 17.5^{\circ}$ ), тогда как больший ионный радиус кобальта(II) приводит к трансляционно-поворотному расширению бимакроцикла и тригональнопризматической координации полиэдра  $CoN_6$  ( $\phi = 1.9 - 3.1^\circ$  при T = 40 - 295 К).

Явление спин-кроссовера явным образом отражается на координационном полиэдре иона кобальта(II). При 40 К катион максимально смещен из центра координационного полиэдра ( $\Delta = 0.089$  Å) и имеет максимальное значение  $\varphi$  (3.1°), которые снижаются с ростом температуры. Также при низкой температуре кобальт характеризуется выраженно анизотропным эллипсоидом тепловых колебаний, что говорит о суперпозиции двух положений ядра атома. Однако и при 40, и при 295 К координационный

полиэдр  $CoN_6$  является суперпозицией низкоспинового и высокоспинового состояний катиона металла, что следует из их сравнения с оптимизированной геометрией молекулы в двух спиновых состояниях, меняется лишь величина вклада каждого из состояний.

Длинноцепочечный алкильный заместитель в структуре  $Fe(Cl_2Gm)_3(Bn-C_{16}H_{33})_2$  упорядочен в температурном интервале 168 - 300 K, причем все атомы с ростом температуры претерпевают одинаковое увеличение эллипсоидов анизотропных смещений. Поэтому фазовый переход, зарегистрированный методом ДСК для  $Fe(Cl_2Gm)_3(Bn-C_{16}H_{33})_2$  при  $T_{C-C1} = 173$  K, скорее всего, соответствует смещению гексадецильных фрагментов, хотя среднее (включая атомы водорода) и максимальное смещение эквивалентных атомов составляет всего < 0.01 и 0.04 Å (рис. 72).



**Рисунок 72.** Молекулярная структура (вверху) Fe(Cl<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(B*n*-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)<sub>2</sub> при 168 (красная молекула), 173 (оранжевая), 178 (зеленая), 183 (синяя) и 240 (фиолетовая) К и (внизу) Co(Cl<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(B*n*-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)<sub>2</sub> при 40 (красная), 230 (оранжевая), 240 (зеленая) и 260 (синяя) К.

Для мелкокристаллического образца  $Co(Cl_2Gm)_3(Bn-C_{16}H_{33})_2$  было зарегистрировано два фазовых перехода при  $T_{C-C1} = 273$  К и  $T_{C-C2} = 250$  К, причем выше 273 К комплекс содержит разупорядоченные гексадецильные

фрагменты. При изменении температуры атомы углерода и водорода испытывают выраженное смещение в структуре  $Co(Cl_2Gm)_3(Bn-C_{16}H_{33})_2$  по сравнению с железо-содержащим аналогом. Например, среднее и максимальное смещение атомов в интервале температур 230 – 260 К составляет 0.2 и 0.4 Å, а для T = 40 К по сравнению с более высокотемпературными модификациями достигает 0.13 и 0.25.

Особенности межмолекулярных взаимодействий В структурах  $Fe(Cl_2Gm)_3(Bn-C_{16}H_{33})_2$  и Co(Cl\_2Gm)\_3(Bn-C\_{16}H\_{33})\_2 были изучены с помощью СМСКВ И молекулярных поверхностей Хиршфельда. Оба метола обнаруживают лишь 8 из 28 теоретически возможных межмолекулярных взаимодействий. Суммарное значение  $^{0}k$ для железосодержащего клатрохелата изменяется при переходе от 173 к 178 К за счет уменьшения количества взаимодействий Cl...C (табл. 46). Для кобальт-содержащего аналога неизменным во всем диапазоне температур остается лишь число контактов Cl...Cl, Cl...O и Cl...N, тогда как число остальных пяти типов взаимодействий варьирует во всем диапазоне температур, предполагая в рамках k-Ф критерия большее число полиморфных модификаций, чем три.

Большая часть поверхности (65 – 70 %) приходится на взаимодействия Н...Н, а около 10 % молекулярной поверхности образовано водородными взаимодействиями С–Н...Сl. На остальные контакты (H...O, Cl...Cl, Cl...O, Cl...N, Cl...C и С...C) приходится не более 5% поверхности. Общее число межмолекулярных взаимодействий (<sup>0</sup>k) зависит как от температуры, так и от природы катиона металла, однако как для Fe(Cl<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(B*n*-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)<sub>2</sub>, так и для Co(Cl<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(B*n*-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)<sub>2</sub> число взаимодействий Cl...Cl, Cl...O или Cl...N остается неизменным. От температуры зависит лишь число водородных связей H...A (A = H, O, Cl), что подтверждает смещение алкильных фрагментов при постоянстве расположения в пространстве клатрохелатного фрагмента. Действительно, макробициклы образуют за счет Cl...Cl и  $\pi$ ...Cl бесконечные слои, характерные для гексахлорозамещенных клатрохелатов (рис. 73, **b**), между которыми расположены алкильные фрагменты.

Комплекс	2	Fe(Cl	<sub>2</sub> Gm) <sub>3</sub> (B <i>n</i> -C	16H33)2			Co(Cl <sub>2</sub> Gm) <sub>3</sub> (Bn-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> ) <sub>2</sub>						
Т, К	168	173	178	183	240	225	235	251	261	270	283		
						$({}^{0}k)^{a}$							
НН	210	210	210	210	210	212	220	218	220	224	220		
НО	24	24	24	24	24	18	18	18	18	20	16		
HCl	28	28	28	28	30	26	30	28	28	30	28		
ClCl	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15		
ClO	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12		
ClN	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18		
ClC	24	24	22	22	22	22	20	20	22	20	22		
CC	5	5	5	5	5	5	5	5	3	3	3		
	Парци	иальный вкл	ад (в %) в п	лощадь мол	екулярной п	оверхности	различных т	гипов межмо	олекулярных	к взаимодей	ствий <sup>b</sup>		
НН	68.5 / 64.7	68.4 / 64.7	68.4 / 64.7	68.5 / 64.7	68.4 / 64.8	67.2 / 63.7	68.1 / 64.2	68.1 / 64.2	67.9 / 64.2	67.9 / 64.3	67.8 / 64.2		
НО	5.2 / 4.5	5.1 / 4.5	5.1 / 4.5	5.1 / 4.5	5.0 / 4.3	5.9 / 5.2	5.30 / 4.8	5.3 / 4.9	5.3 / 4.8	5.3 / 4.8	5.4 / 4.8		
HCl	10.2 / 12.2	10.2 / 12.1	10.2 / 12.1	10.2 / 12.1	10.3 / 12.2	11.0 / 13.0	10.2 / 11.9	10.2 / 11.9	10.2 / 11.9	10.3 / 11.9	10.1 / 12.6		
ClCl	3.3 / 3.9	3.3 / 4.0	3.3 / 4.0	3.3 / 4.0	3.4 / 4.0	2.6/3.0	3.2 / 3.8	3.2 / 3.8	3.2 / 3.8	3.2 / 3.8	3.4 / 4.1		
ClO	3.7 / 4.3	3.7 / 4.5	3.7 / 4.5	3.7 / 4.5	3.7 / 4.5	3.4 / 4.1	3.7 / 4.3	3.7 / 4.4	3.7 / 4.3	3.7 / 4.3	3.7 / 4.5		
ClN	3.9 / 4.4	3.9 / 4.4	3.9 / 4.4	3.9 / 4.4	3.9 / 4.2	4.3 / 4.8	4.2 / 4.8	4.2 / 4.8	4.2 / 4.8	4.2 / 4.8	4.2 / 4.8		
ClC	4.5 / 5.1	4.5 / 5.1	4.5 / 5.1	4.5 / 5.1	4.5 / 5.1	4.6 / 5.3	4.6 / 5.2	4.6 / 5.2	4.6 / 5.2	4.6 / 5.2	4.6 / 5.2		
CC	0.9 / 0.9	0.9 / 0.9	0.8 / 0.9	0.8 / 0.9	0.8 / 0.8	0.8 / 0.8	0.8 / 0.8	0.8 / 0.8	0.8 / 0.8	0.8 / 0.8	0.8 / 0.8		

Характеристики межмолекулярных взаимодействий в кристаллах Fe(Cl<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(Bn-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)<sub>2</sub> и

 $Co(Cl_2Gm)_3(Bn-C_{16}H_{33})_2$  при разных температурах.

Таблица 46.

а Значение <sup>0</sup>k определяется как число граней молекулярного полиэдра ВД; b Значения для полиэдров ВД и поверхностей Хиршфельд

приведены через наклонную черту.



Рисунок 73. Фрагмент упаковки Co(Cl<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(B*n*-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)<sub>2</sub>: (слева) вид вдоль кристаллографической оси b; (справа) галогенные связи макробициклических фрагментов.

В целом особенности спин-кроссовера В кристаллическом  $Co(Cl_2Gm)_3(Bn-C_{16}H_{33})_2$  определяются взаимодействием кооперативных взаимодействий дальнего антикооперативных ближних порядка И взаимодействий, включая такие слабые как стекинг взаимодействия.

## 4.2.3. Анализ нековалентных взаимодействий в полиморфах FeBd<sub>2</sub>(Br<sub>2</sub>Gm)(BF)<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Кристаллические структуры двух полиморфов FeBd<sub>2</sub>(Br<sub>2</sub>Gm)(BF)<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> были опубликованы в работах [282,283]. Анализ молекулярных конформаций в данных соединениях с помощью k-Ф критерия показывает, что их молекулярные конформации близки друг к другу (рис. 74), поскольку суммарное значение  $^{>1}\Phi = 8$ , а для отдельных типов взаимодействий не превышает 2 (табл. 47). Согласно работе [284] значения  $^{>1}\phi_{A/Z} < 4$  часто наблюдаются для одного и того же полиморфа конформационно-гибких соединений, структурно-охарактеризованного разными экспериментаторами при различных условиях. В то же время величина  $^{0}\Phi$  для данной пары достигает 201, что однозначно свидетельствует о том, что различия в строении данной пары соединений обусловлены различиями во взаимной упаковке бимакроциклов и сольватных молекул. Действительно, в полиморфах I и II

МКЧ по бимакроциклам равно 14 и 11 ( $d_{calc} = 1.718$  и 1.574 г см<sup>-3</sup>), соответственно, где пустоты между молекулами FeBd<sub>2</sub>(Br<sub>2</sub>Gm)(BF)<sub>2</sub> заняты молекулами растворителя (рис. 74).

Таблица 47.Характеристикинековалентыхвзаимодействийвполиморфах  $FeBd_2(Br_2Gm)(BF)_2 \cdot CH_2Cl_2.$ 

Тип взаимо- действия АZ	Полиморф I [282]	Полиморф II [283]	>1\$A/Z	Полиморф I [282]	Полиморф II [283]	<sup>0</sup> \$\phi_A/Z\$
	Внутримоле	кулярные		Межмолекуля	рные	
FeB	2	2	0	0	0	0
FeH	0	0	0	2	2	0
FO	12	12	0	4	0	4
FC	0	0	0	12	0	12
FF	0	0	0	2	0	2
FCl	0	0	0	0	4	4
ОН	4	4	0	35	55	20
0C	15	17	2	5	17	12
00	6	6	0	0	0	0
0N	6	6	0	0	0	0
OBr	2	2	0	10	7	3
0Cl	0	0	0	3	2	1
NH	6	4	2	21	18	3
NC	9	10	1	4	8	4
NN	11	11	0	0	0	0
NB	6	6	0	0	0	0
NCl	0	0	0	7	3	4
CC	40	39	1	20	11	9
СН	70	69	1	166	136	30
CBr	2	2	0	41	36	5
CCl	0	0	0	10	22	12
НН	20	19	1	104	79	25
BrBr	1	1	0	0	2	2
BrCl	0	0	0	3	1	2
BrF	0	0	0	6	1	5
BrB	0	0	0	4	0	4
BrN	0	0	0	6	10	4
HBr	0	0	0	21	28	7
HCl	0	0	0	14	28	14
HF	0	0	0	20	27	7
НВ	0	0	0	6	12	6
Всего	212	210	8	526	509	201



Рисунок 74. (а) Молекулярное строение FeBd<sub>2</sub>(Br<sub>2</sub>Gm)(BF)<sub>2</sub> в полиморфах I (зеленый) и II (разноцветный). Ближайшее окружение молекулы FeBd<sub>2</sub>(Br<sub>2</sub>Gm)(BF)<sub>2</sub> (выделена черным цветом) в полиморфах I (b) и II (c). Молекулы растворителя и атомы водорода не показаны.

## 4.2.4. Анализ нековалентных взаимодействий в кристаллах Co(Br<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(Bn-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> и Co(Cl<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(Bn-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>

Комплексы  $Co(Br_2Gm)_3(Bn-C_4H_9)_2$  и  $Co(Cl_2Gm)_3(Bn-C_4H_9)_2$  изоструктурны в интервале температур 60 – 290К [285,286]. Согласно данным ДСК, гексабромоглиоксимат претерпевает фазовый переход при T<sub>c</sub> = 273 K, а данные магнетохимии свидетельствуют о переходе из низкоспинового в высокоспиновое состояние при увеличении температуры [285]. Поэтому строение этого соединения было изучено при разных температурах, а особенности кристаллической структуры изучены с помощью k-Ф критерия (табл. 48). Эллипсоид тепловых колебаний атома кобальта и длины координационных связей Co-N В структуре  $Co(Br_2Gm)_3(Bn-C_4H_9)_2$ свидетельствуют о том, что при температурах ниже 100К молекулярная структура является суперпозицией двух ян-теллеровских состояний, а при дальнейшем понижении температуры можно ожидать фазового перехода в группу  $P2_1/c$  аналогично комплексу  $Co(Cl_2Gm)_3(Bn-C_4H_9)_2$ .

Сравнение молекулярных конформаций на рис. 75 показывает температурные изменения как самой макробициклической клетки, так и положений алкильных фрагментов. Более подробный анализ изменения конформации и межмолекулярных взаимодействий в изоструктурных

 $Co(Br_2Gm)_3(Bn-C_4H_9)_2$  и  $Co(Cl_2Gm)_3(Bn-C_4H_9)_2$  показал, что конформация  $Co(Cl_2Gm)_3(Bn-C_4H_9)_2$  при температурах выше 60K остается практически неизменной за исключением положения одного из трех реберных фрагментов. В то же время число взаимодействий X...H (X = O, C, H) и X...C (X = Br, N), которое описывает взаимное положение апикальных заместителей и макробициклического фрагмента, В структуре  $Co(Br_2Gm)_3(Bn-C_4H_9)_2$ свидетельствует об изменении молекулярной конформации. Число межмолекулярных взаимодействий X...H (X = Br, O, C, H) в  $Co(Cl_2Gm)_3(Bn C_4H_9)_2$  остается неизменным, но изменяется в структуре  $Co(Br_2Gm)_3(Bn_3)$  $C_4H_9$ ); при температуре выше 250К для обоих соединений исчезают контакты С...С. Следовательно, фазовый переход в Co(Br<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(Bn-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> при 273K происходит за счет изменений в положении апикальных алкильных заместителей.



**Рисунок 75.** Молекулярная структура Co(Br<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(B*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> при 290 (красный), 281 (оранжевый), 273 (зеленый), 200 (синий), 100 (голубой) и 60 К (фиолетовый).

# **Таблица 48.** Характеристики нековалентых взаимодействий в структурах $Co(Br_2Gm)_3(Bn-C_4H_9)_2$ и $Co(Cl_2Gm)_3(Bn-C_4H_9)_2$ .

Тип		Co(B	r <sub>2</sub> Gm	)3(Br	₁-C₄H	[9)2			$Co(Cl_2Gm)_3(Bn-C_4H_9)_2$					
взаимодействий	290	281	273	200	100	70	60		290	240	210-120	90	60	30
		В	нутр	имол	екул	ярні	ые в	заим	одей	ствия	I			
CoN	6	6	6	6	6	6	6		6	6	6	6	6	6
BCo	4	4	4	4	4	4	4		4	4	4	4	4	4
OC	24	24	24	24	24	24	24		24	24	24	24	24	24
OB	6	6	6	6	6	6	6		6	6	6	6	6	6
00	12	12	12	12	12	12	12		12	12	12	12	12	12
ON	22	22	22	22	22	22	22		22	22	22	22	22	21
NN	20	20	20	20	20	20	20		20	20	20	20	20	20
NB	12	12	12	12	12	12	12		12	12	12	12	12	12
NC	18	14	18	18	18	18	18		18	18	18	18	18	18
СВ	6	6	6	6	6	6	6		6	6	6	6	6	6
ВН	16	16	16	16	16	16	16		16	16	16	16	16	16
HalC	14	18	14	14	18	18	18		14	14	18	18	18	18
HalHal	6	6	6	6	6	6	6		6	6	6	6	6	6
HalH	8	8	8	8	8	8	8		8	8	8	8	8	8
HalO	12	12	12	12	12	12	12		12	12	12	12	12	12
ОН	28	28	28	30	28	28	28		28	28	28	28	28	28
CC	17	17	17	17	13	17	17		17	17	17	17	17	17
СН	86	86	86	86	90	86	86		90	90	90	90	90	90
НН	88	88	<b>88</b>	84	88	88	92		88	88	88	88	88	86
		Me	жмо.	лекул	іярнь	ые в	заим	лодеі	істви	Я				
HalH	92	88	80	87	76	80	84		80	80	80	80	80	78
HalO	20	20	20	20	20	20	20		20	20	20	20	20	22
HalHal	22	22	22	22	22	22	22		22	22	22	18	18	20
HalN	20	20	20	20	20	20	20		12	12	12	12	12	14
HalC	16	16	16	16	16	16	16		16	16	16	16	16	20
НН	46	46	46	46	42	46	46		42	42	42	42	42	44
НО	40	40	<b>48</b>	42	56	52	<b>48</b>		52	52	52	52	52	52
СН	56	56	52	52	56	56	56		52	52	52	52	52	52
NH	32	32	32	32	32	32	32		32	32	32	32	32	32
СоН	4	4	4	4	4	4	4		4	4	4	4	4	4
CC	0	0	0	8	8	4	4		0	4	4	4	4	6

#### 4.3. Конформационный анализ иматиниба

В Главе 3 в рамках СМСКВ были рассмотрены изменения объема молекул бикалутамида, ацетата абиратерона и ламивудина в различных рядах соединений и вклад различных гидрофильных и гидрофобных взаимодействий в площадь их молекулярной поверхности. Рассмотрим возможности данного подхода к анализу больших рядов структурных данных на примере различных солей иматиниба и его комплексов с макромолекулами [287].

Иматиниб – активная фармацевтическая субстанция, использующаяся для лечения хронического миелогенного лейкоза. Эта молекула обладает большим числом степеней свободы, благодаря наличию пиперазинового цикла может находиться в форме катиона или дикатиона, способна образовывать большое количество водородных связей (рис. 76). Голцаррошан и др. (Golzarroshan et al. [288]) проанализировав строение иматиниба в структурно-охарактеризованных к 2012 году солях, полиморфах и комплексах с макромолекулами выявили две основных конформации молекулы: вытянутая и свернутая, в которых пиридилпиримидиновый фрагмент расположен в транс или изо позиции по отношению к бензамиду.



**Рисунок 76.** Схематическое изображение иматиниба в нейтральной (Ima) и катионной (HIma<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>Ima<sup>2+</sup>) формах. Буквы А–Е обозначают циклы, а Q1–Q8 – торсионные углы относительно одинарных связей.

Мы проанализировали значения торсионных углов, особенностей кристаллической упаковки 43 независимых молекул иматиниба в 29

структурно-охарактеризованных соединениях из баз данных о строении органических и макромолекулярных соединений, доступных в 2020 г.. На рис. 77 показаны конформации иматиниба в данных соединениях, в частности, молекулы, изображенные фуксией (код 4CSV в базе данных о строении белков) и синим (код 3FW1) отвечают вытянутой и свернутой конформациям, соответственно. Наиболее жесткий фрагмент отвечает повороту циклов А и В относительно торсионного угла Q1, тогда как наибольший разброс значений отвечает углу Q7, описывающему поворот пиперидинового цикла относительно одинарной связи метиленовой группы. Значения углов Q2 и Q3 определяют конформацию молекулы.





Конформационный анализ катионов HIma<sup>+</sup> в кристаллах пяти солей согласно k-Ф критерию приведен в табл. 49. Из них только структура мезилата иматиниба (рефкод XAVTOF) характеризуется вытянутой конформацией, а остальные четыре находятся в свернутой. Для всех соединений, включая изоструктурные метанол гидрат (XEJLUW) и этанол гидрат (XEJMEH) мезилата иматиниба суммарное значение <sup>>1</sup>Ф не совпадает. Разница в величинах <sup>>1</sup>ф<sub>A/Z</sub> наиболее выражена для взаимодействий Н...С, значение которой равно 85 для молекулы в вытянутой конформации и изменяется от 73 до 77 для молекул в свернутой конформации.

Таблица 49. Характеристики нековалентых взаимодействий в

Тип взаимо-					
действия	XAVTOF	XAVTOF02	RAYQEP	XEJLUW	XEJMEH
AZ					
НН	56	57	59	56	56
НС	85	75	73	77	77
HN	30	30	29	29	29
НО	2	2	2	2	2
CC	23	25	24	23	21
CN	9	12	7	11	9
СО	3	2	1	4	4
NN	1	2	1	1	1
NO	1	1	2	1	1
Всего	210	206	198	204	200

структурах, содержащих HIma<sup>+</sup>.<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Приведены рефкоды HIma<sup>+</sup>-содержащих соединений в Кембриджской базе структурных данных.

Были построены полиэдры ВД для 21 независимой молекулы HIma<sup>+</sup> в комплексах с белками и в 6 солях, к сожалению, часть данных содержит большие пустоты, в которых не удалось определить положения молекул растворителей, что позволяет достоверно не оценить параметры молекулярных полиэдров ВД. Были рассчитаны значения молекулярного объема (V<sub>вд</sub>), площади молекулярной поверхности (S<sub>вд</sub>) и парциальные вклады различных типов взаимодействий в площадь поверхности. Графики нормальности распределения (рис. 79) и значения коэффициентов асимметрии и эксцесса подтверждают нормальное распределение значений молекулярного объема и площади поверхности независимо от молекулярной конформации и окружения.<sup>#</sup> Для сравнения, значение второго момента инерции G<sub>3</sub>, используемого как мера сферичности молекулы [289], заметно отличается для молекул в вытянутой и свернутой конформациях (0.257(7) и 0.181(30)) и не общего образует нормального распределения. Среднее значение молекулярного объема и площади молекулярной поверхности полиэдров ВД

<sup>&</sup>lt;sup>#</sup> Для  $V_{BД} \alpha = -0.11$  и  $\varepsilon = -1.34$ , для  $S_{BJ} \alpha = 0.46$  и  $\varepsilon = -0.72$ , тогда как  $S_{\alpha} = 0.45$  и  $S_{\varepsilon} = 0.87$ . Поскольку  $|\alpha| < 3S_{\alpha}$  и  $|\varepsilon| < 5S_{\varepsilon}$  распределение величин  $V_{BJ}$  и  $S_{BJ}$  является нормальным. В случае  $G_3$  значения  $\alpha$  и  $\varepsilon$  составляют 1.72 и 1.74, где  $\alpha = 1.72 > 3S_{\alpha} = 1.34$ , т.е. распределение момента инерции не является нормальным.

составляет, соответственно, 676.7(511) Å<sup>3</sup> и 661.1(373) Å<sup>2</sup>. Хотя в целом молекулы в комплексах с белками занимают несколько больший объем, этот факт можно отнести к неправильно определенным координатам атомов проблемам c определением положений водорода, точным цепи макромолекулы и некоординированных молекул воды. Тем не менее, для всей выборки значения  $V_{B_{\pi}}$  и  $S_{B_{\pi}}$  попадают в доверительный интервал для p = 0.95, равный, соответственно, [576.6 ; 776.9] Å<sup>3</sup> и [587.9 ; 734.3]Å<sup>2</sup>. С учетом постоянства площади молекулярной поверхности влияние различных типов межмолекулярных взаимодействий на реализацию разных конформаций можно оценить с помощью дисперсионного анализа.





Во всех случаях с помощью СМСКВ были обнаружены гидрофобные взаимодействия Н...Н, С...Н, С...С и С...N, а также гидрофильные водородные связи О...Н и N...H. Во всех комплексах с белками обнаружены также взаимодействия S...H, С...О и О...О. В зависимости от природы окружения могут возникнуть также взаимодействия С...S, N...S, N...O, N...N и Сl...H. Несмотря на то, что в комплексах с белками количество функциональных групп, способных образовывать водородные связи, выше, чем в кристаллах малых молекул, вклад гидрофобных взаимодействий в площадь молекулярной поверхности остается неизменным и составляет 75.8(1.5)%. В табл. 50 представлен результат дисперсионного анализа для стекинг-взаимодействий и водородных связей. Несмотря на то, что в предыдущих работах предполагалось, что основным фактором стабилизации

невыгодной конформации молекулы (для иматиниба – вытянутой) является наличие избыточного количества водородных связей, дисперсионный анализ показывает, что статистически значимой разницы в парциальных вкладах водородных связей в площадь молекулярной поверхности для двух конформаций нет. Более того, вклад гидрофильных взаимодействий коррелирует с вытянутой или свернутой конформацией не более чем на 30%, тогда как вклад гидрофобных взаимодействий на 70% определяет конформацию. Из всех гидрофобных взаимодействий, наличие стекингвзаимодействий с участием пиридилпиримидинового и бензильных колец коррелирует с типом молекулярной конформации с коэффициентом  $R^2 = 0.98$ . Так, на взаимодействия С...С и С... В вытянутой конформации приходится всего 5.9 [1.6; 10.2] Å<sup>2</sup> (около 1% поверхности молекулярного полиэдра ВД) и 29.3 [23.2; 35.3]Å<sup>2</sup> (или 4 % поверхности) в свернутой конформации.

**Таблица 50.** Дисперсионный анализ (ANOVA) корреляции между конформацией молекул иматиниба и вкладом различных типов взаимодействий в площадь молекулярного полиэдра ВД.

	ππ C	(тол С)	ько	ππ (C.	C I	н СN)	Гидрофильные		
<i>p</i> value	< 0.0001			< 0.0001			0.125		
F <sub>exp</sub>	176.8			440.5			2.5		
F <sub>crit</sub>	4.2			4.2			4.2		
$\mathbb{R}^2$	0.95			0.98			0.14		
$R_{min}$	0.94			0.97			0.00		
R <sub>max</sub>	1.00			0.99			0.28		
ANOVA	SS	df	MS	SS	df	MS	SS	df	MS
Treatment (between columns)	742.8	1	742.8	2552.5	1	2552.5	1250.8	1	1250.8
Residual (within columns)	105.0	25	4.2	144.9	25	5.8	12433.1	25	497.3
Total	847.9	26		2697.3	26		13683.9	26	
## Глава 5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ ДЛЯ ПОИСКА КОРРЕЛЯЦИЙ СОСТАВ – СТРУКТУРА – СВОЙСТВА

## 5.1. Оценка ковалентности координационной связи с помощью атомных поверхностей Хиршфельда

#### 5.1.1. Монокарбоксилатоуранилаты щелочноземельных металлов

Как было показано в Разделе 2.1.3. и работах [100,103], кривизна атомной поверхности Хиршфельда визуально позволяет оценить степень координационной связи. Красные ковалентности участки (плоская поверхность), соответствуют более ковалентной, а сине-зеленые (сферическая поверхность) – ионной связи. Мы продемонстрировали данный эффект на примере поверхностей Хиршфельда катионов щелочноземельных элементов в  $\{Ca(H_2O)_5[UO_2(C_2H_5COO)_3]\}[UO_2(C_2H_5COO)_3]\cdot H_2O,$ структуре комплексов {Sr(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>[UO<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>}, Cs<sub>2</sub>{Sr[UO<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>} и Ba[UO<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> [107]. Как можно видеть на рис. 79, степень ковалентности координационной связи существенно зависит от природы лиганда и самого катиона. Атомный домен бария однозначно отличается от таковых для кальция и стронция и демонстрирует ионное связывание Ва–О. Связи *R*–О между катионом металла и молекулой воды менее ковалентные, чем связи с карбоксильной группой аниона, несмотря на близкие межатомные расстояния. При этом цвет, отвечающий связям *R*–O<sub>aq</sub>, совпадает для ионов кальция(II) и стронция(II), тогда как связи Sr-O<sub>An</sub>, по-видимому, более ковалентны, чем связи Ca-O<sub>An</sub>. Данный факт может объяснить, почему стронций-содержащие полиядерные монокарбоксилатоуранилатов гетерометаллические комплексы среди шелочноземельных элементов.



Рисунок 79.Кривизна атомной поверхности Хиршфельда в диапазоне от<br/>-1.4 (красная, плоская) до -0.3 (синяя, сферичная) катионов (a) Cu, (b) Sr, (c) Sr,<br/>(d) Baвкомплексах $\{Ca(H_2O)_5[UO_2(C_2H_5COO)_3]\}^+,$ <br/> $\{Sr(H_2O)_4[UO_2(C_3H_7COO)_3]_2\}, \{Sr[UO_2(CH_3COO)_3]_4\}^{2-}$  и Ba[UO\_2(CH\_3COO)\_3]\_2.

# 5.1.2. Комплексы серебра(I) и меди(I) с полиэдрическими анионами бора

Ранее атомные поверхности Хиршфельда использовались для визуализации гаптичности аниона Ср в комплексах с металлами [165,169]. Атомные поверхности Хиршфельда были использованы для сравнительного анализа координационных взаимодействий М–Н–В и М...Cl–В [105]. На рис. 80 изображена кривизна поверхности Хиршфельда катионов меди и серебра в структуре комплексов [Cu<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>], [Ag(Ph<sub>3</sub>P)<sub>4</sub>][Ag(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]], [Ag<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>]]<sub>n</sub>, [Ag<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>]]<sub>n</sub>, [Ag<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>]]<sub>n</sub>, [Ag<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]]<sub>n</sub>, Ag(CH<sub>3</sub>CN)[(Me<sub>3</sub>N)B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>]]<sub>n</sub>, [Ag<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>)[(Me<sub>3</sub>N)B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>]<sub>2</sub>] · SO<sub>2</sub>]<sub>n</sub> и

 $\{[Ag[(Me_3N)B_{12}Cl_{11}]] \quad \cdot \quad 0.5CH_2Cl_2\}_n.$ Соответствующая поверхность, отвечающая взаимодействиям МНВ, более «сферичная» и демонстрирует существенный вклад в связывание атомов бора, что видно из зеленых участков на атомной поверхности между атомами бора и металла. Координационные обычными связи с участием атомов хлора визуально схожи с взаимодействиями, координационными которым отвечает плоская поверхность. Даже поверхность, отвечающая связям Ag–O и Ag–N с участием сольватных молекул, демонстрирует более выраженную кривизну. Отметим, что координационные полиздры ионов серебра в данных комплексах сильно искажены и демонстрируют широкий разброс длин связей Ag-Cl от 2.652(1) до 3.619(1) Å. Соответственно, атомные поверхности Хиршфельда становятся удобным способом определить тип координации полиэдрического аниона. Данный подход демонстрирует, что анионы  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$  или  $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$  в структуре  $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}]]_n$ или  $[Ag_2(MeCN)_2[B_{10}Cl_{10}]]_n$ И  $[Ag_2[B_{12}Cl_{12}]]_n$  координированы ребра, через как кристаллы тогда  $[Ag_2(DMF)_2[B_{10}Cl_{10}]]_n$  $[Ag(CH_3CN)[(Me_3N)B_{12}Cl_{11}]]_n$ 

 $\{[Ag_2(SO_2)[(Me_3N)B_{12}Cl_{11}]_2]$  $SO_2$  $\{[Ag[(Me_3N)B_{12}Cl_{11}]]$ · или  $0.5 CH_2 Cl_2$  реализуют координацию аниона через грань или вершину. Несмотря на то, что длины связей Ag-Cl в последних четырех комплексах близки, а додекахлордодекаборат-анион больше, чем декахлородекаборат, грани атомной поверхности Хиршфельда, соответствующие связям Ag-Cl с анионом  $[(Me_3N)B_{12}Cl_{11}]^{2-}$  эквивалентны, а с анионом  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$  – нет. Скорее всего. ланный факт обусловлен неэквивалентностью апикальных И  $[B_{10}Cl_{10}]^{2}$ структуре экваториальных атомов хлора В аналогично незамещенному декагидродекаборат аниону. Хорошо известно, ЧТО апикальные вершины аниона [B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]<sup>2-</sup> имеют более отрицательный заряд, экваториальные, благодаря чему более чем склонны к участию В взаимодействиях MHB. многоцентровых В изученных нами солях перхлорированного декаборат аниона наблюдается аналогичная ситуация (рис. 81). Анион  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$  может образовывать связи с большим количеством

катионов металла благодаря большему размеру; в структуре [Ag<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>]]<sub>*n*</sub> он связан с шестью ионами металла.



Рисунок 80. Кривизна атомной поверхности Хиршфельда в диапазоне от -1.4 (красная, плоская) до -0.3 (синяя, сферичная) катионов металла в структуре (a)  $[Cu_2(Ph_3P)_3(\mu-Cl)_2]$ , (b)  $[Ag(Ph_3P)_4][Ag(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]]$ , (c)  $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}]]_n$ , (d)  $[Ag_2(DMF)_2[B_{10}Cl_{10}]]_n$ , (e)  $[Ag_2(MeCN)_2[B_{10}Cl_{10}]]_n$ , (f)  $[Ag_2[B_{12}Cl_{12}]]_n$ , (g)  $Ag(CH_3CN)[(Me_3N)B_{12}Cl_{11}]]_n$  (один из четырех независимых ионов), (h)  $[Ag_2(SO_2)[(Me_3N)B_{12}Cl_{11}]_2] \cdot SO_2\}_n$  (один из двух независимых ионов), (i)  $\{[Ag[(Me_3N)B_{12}Cl_{11}]] \cdot 0.5CH_2Cl_2\}_n$  (один из двух независимых ионов).



Рисунок 81. Тип координации аниона  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$  в структуре (a)  $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}]]_n$ , (b)  $[Ag_2(DMF)_2[B_{10}Cl_{10}]]_n$  и (c)  $[Ag_2(MeCN)_2[B_{10}Cl_{10}]]_n$ .

В структуре [Ag<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>]]<sub>n</sub> атомная поверхность Хиршфельда (рис. 80, d) обнаруживает образование связи металл-металл, поскольку катионы серебра имеют общую поверхность. Наличие аргентофильного взаимодействия было подтверждено Рамановской спектроскопией. Таким образом, использование данного приближения позволяет выявить наличие связей металл-металл, тип координации аниона, а также свидетельствует о высокой степени ковалентности координационных связей Аg–Cl.

5.2. Особенности строения низкокоординированных соединений dметаллов, обладающих каталитическими свойствами

# 5.2.1. 2-(Диметиламино)этоксоаты олова(II) в реакции взаимодействия полиэтиленгликоля с гексаметилендиизоцианатом

На примере олова в Разделе 2.1.5.1. было продемонстрировано, что атомный объем олова с неподеленной электронной парой, оцененный в рамках стереоатомной модели и теории AM существенно различаются. Поэтому оценить объем НЭП для других соединений олова(II) можно только косвенно. В структуре 11 комплексов олова с 2-(диметиламино)этоксоатом за исключением комплекса [Sn<sup>IV</sup>L<sub>2</sub>PhCl] (WEQRIU) с гексакоординированным катионом металла, содержится олово(II) (табл. 51). Остальным соединениям отвечает KЧ(Sn) = 5 и тригонально-бипирамидальное строение координационного полиэдра, где одна из позиций в экваториальной плоскости

занята НЭП катиона олова или катионом железа. 2-(Диметиламино)-этоксоат выступает в качестве мостикового, хелатного или мостиково-хелатного лиганда. Однако во всех случаях  $V_{Bd}(Sn^{II}) \approx 18(1)$  Å<sup>3</sup> для катионов олова(II) с НЭП, что на 5 – 7 Å<sup>3</sup> больше, чем для биметаллических комплексов с железом или комплекса олова(IV). Отсюда можно предположить, что объем НЭП составляет примерно <sup>1</sup>/<sub>3</sub> от объема атомного домена.

Несмотря на то, что объем НЭП, скорее всего, константа, комплексы в целом проявляют разную каталитическую активность в реакциях образования полиуретана. Чернов и др. [290] сравнивали каталитическую активность комплексов ДМАТ1, ДМАТ2, ДМФТ6, ДМАТ7 в реакции взаимодействия полиэтиленгликоля с гексаметилендиизоцианатом co стандартным промышленным катализатором, дилауратом дибутилолова (**DBTDL**). При 0.2 % моль концентрациях выше В аргоновой атмосфере время гелеобразования увеличивалось в ряду:

 $DBTDL < \square MAT6 \approx \square MAT2 < \square MAT1 < \square MAT7$ 

**Таблица 51.** Некоторые параметры координационных полиэдров атомов олова в комплексах, содержащих 2-(диметиламино)-этоксоат.<sup>†</sup>

N	Соединений	КП(Sn)	V <sub>BД</sub> (Sn),	$\Omega_0(\operatorname{Sn}),$	Рефкод
			Å <sup>3</sup>	%	
DMAT1	[Sn <sup>II</sup> L(PhO)] <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> LP	17.58	18.93	
DMAT2	[Sn <sup>II</sup> L( <sup>t</sup> BuO)] <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> LP	18.50	17.68	
DMAT3	$[Sn^{II}L_2Cd(acac)]_2 \cdot THF$	NO <sub>3</sub> LP	16.60	7.86	JERTEG
DMAT4	[Sn <sup>II</sup> LCl] <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> LP	19.13	23.65	PITGOP
DMAT5	[Sn <sup>II</sup> LF] <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> LP	17.26	26.32	PITGUV
			17.23	26.57	
DMAT6	$[Sn^{II}L(N(SiMe_3)_2)]_2$	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> LP	16.29	5.86	GARXIH
			16.14	5.43	
DMAT <b>7</b>	Sn <sup>II</sup> L <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> LP	19.94	20.72	GUZRIC
DMAT8	$[Sn^{II}LN_3]_2$	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> LP	18.53	23.46	KAJVEX
DMAT9	Li <sub>2</sub> [Sn <sup>II</sup> L <sub>3</sub> Fe(CO) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> Fe	13.02	0	NIYNAF
DMAT10	[Sn <sup>II</sup> L <sub>2</sub> Fe(CO) <sub>4</sub> ]	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Fe	12.97	0.04	YIKQUF
			13.67	0.22	YIKQUF01
DMAT11	[Sn <sup>IV</sup> L <sub>2</sub> PhCl]	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CCl	11.05	0	WEQRIU
DMAT <b>12</b>	[Sn <sup>IV</sup> ( <i>n</i> -	$C_2O_4$	11.66		LERLOK
	$Bu)_2((C_5H_4COO)Co(C_4(C_6H_5)_4))_2] \cdot CHCl_3$			0	
DMAT <b>13</b>	$[Sn^{IV}(n-Bu)_2(C_5H_3S_3CH_2COO)_2]$	$C_2O_4$	11.72	4.67	QEQLEE
DMAT14	$[\operatorname{Sn}^{\mathrm{IV}}(n\operatorname{-Bu})_2(\operatorname{C}_6\mathrm{H}_3(\mathrm{NO}_2)_2\mathrm{COO})_2]$	$C_2O_4$	12.06		SEZMUG
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>			0.84	
DMAT15	$[Sn^{IV}(n-Bu)_2(C_6H_4(NMe_2)COO)_2]$	$C_2O_4$	11.62	0.74	SEZZED
DMAT16	$[Sn^{IV}(n-Bu)_2(C_6H_4(NC_5H_8ON)COO)_2]$	$C_2O_4$	11.51	0	SIVGEK
DMAT <b>17</b>	$[Sn^{IV}(n-Bu)_2(C_6H_4(NO_2)COO)_2]$	$C_2O_4$	11.69	0.38	TAPGEW
DMAT <b>18</b>	$[Sn^{IV}(n-Bu)_2((C_{30}H_{31}Ge)COO)_2]$	$C_2O_4$	12.04	1.66	ULIKUN
DMAT <b>19</b>	$[Sn^{IV}(n-Bu)_2((C_{12}H_8N_2OBr)COO)_2]$	$C_2O_4$	11.87	0	XAKQQQ

<sup>†</sup> КП(Sn) – координационный полиэдр катиона олова, включая НЭП (LP); V<sub>BД</sub>(Sn) – объем полиэдра ВД катиона олова;  $\Omega_0(Sn)$ – суммарный телесный угол, который приходится на грани полиэдра ВД катиона олова с РГ = 0.

Активность катализатора зависит от стереохимической активности неподеленной электронной пары. Если предположить, что стереохимическая активность пропорциональна площади поверхности катиона олова, участвующей в межмолекулярных взаимодействиях, то ее можно оценить через суммарный телесный угол граней полиэдра ВД катиона олова с  $P\Gamma = 0$  $(\Omega_0(\mathbf{Sn}))$ . Тот факт, что ион олова по-разному экранирован в рассматриваемой серии комплексов наглядно продемонстрирован на рис. 82. К сожалению, строение DBTDL до сих пор не опубликовано, и мы можем оценить только значение  $\Omega_0(Sn)$  для других моноядерных комплексов бис(n-бутил)-олова(IV) с карбоновыми кислотами, DMAT12–DMAT19, строение которых было установлено с помощью рентгеноструктурного анализа. В соответствии с данными, представленными в табл. 51, для DMAT12-DMAT19 значение  $\Omega_0(Sn)$  варьирует от 0 до 4.67 %, следовательно, для комплекса DBTDL оно также не превышает 5 %. Тогда  $\Omega_0(Sn)$  в комплексах DBTDL, DMAT6, DMAT2, DMAT1 и DMAT7 составляет ≈5, 6, 18, 19 и 21%. Таким образом, активность 2-(диметиламино)-этоксоатов олова(II) в каталитических образования полиуретана обратно пропорциональна реакциях величине  $\Omega_0(Sn)$ . Можно предположить, что соединения, представленные в табл. 51, которые характеризуются высоким значением  $\Omega_0(Sn) > 20$  %, относятся к катализаторам с высоким временем гелеобразования.



Рисунок 82. Молекулярное строение (слева) и молекулярный полиэдр ВД (справа) в комплексах  $[Sn^{II}L({}^{t}BuO)]_2$  (A),  $[Sn^{II}L(N(SiMe_3)_2)]_2$  (B) and  $[Sn^{IV}(n-Bu)_2((C_{30}H_{31}Ge)COO)_2]$  (C). Грани полиэдра, отвечающие катионам олова, кислорода и водорода, изображены розовым, красным и черным.

## 5.2.2. Силсесквиоксаны меди(II) в реакции окисления циклогексана пероксидом водорода

Несмотря на то, что медь(II) не имеет стереохимически активной неподеленной электронной пары, низкие координационные числа и плоскоквадратное или квадратно-пирамидальное строение также оставляют часть ее атомного домена «открытым» для образования межмолекулярных или слабых координационных взаимодействий в ходе каталитических реакций. Силсесквиоксаны меди выступают в качестве катализаторов реакций окисления циклогексана пероксидом водорода [291], окисления спиртов в кетоны [292], алканов в алкилгидропероксиды, кетоны и амиды [293]. Мы провели анализ «экранированности» катионов меди в силсесквиоксанах с доказанной каталитической активностью в реакции окисления циклогексана по аналогии с вышерассмотренными комплексами олова(II), несмотря на то, что данный подход не учитывает возможное вращение органических заместителей в силсесквиоксановом фрагменте (рис. 83). Дескрипторы координационной сферы ионов меди(II), как межмолекулярных взаимодействий  $Cu \cdots X$ , так и координационных связей Cu-L, где L = DMSO, Ру, bipy, phen или En представлены в табл. 52. Мы обнаружили, что для большинства высоко активных комплексов, для которых выход реакции превышает 60%, атом меди является легко доступным, т.е. площадь поверхности, приходящаяся на межмолекулярные взаимодействия, варьирует в диапазоне от 4 до 7 Å<sup>2</sup>. Для соответствующих соединений с низкой каталитической активностью (выходы до 20%) соответствующая площадь поверхности (Cu···X) не превышает 2.5 Å<sup>2</sup>.

**Таблица 52.** Характеристики связей Cu–L и взаимодействий Cu···X в кристаллах некоторых комплексов, проявляющих каталитические свойства в реакции окисления циклогексана пероксидом водорода.

Число ионов	Лиганд	Выход,	$S(Cu\cdots X),$	S(Cu–L),	S(all Cu),	S(sum), Å <sup>2</sup>	Рефкод <sup>а</sup>
Cu(II)		%	Ų	Å <sup>2</sup>	Å <sup>2</sup>		
Cu <sub>1</sub>	En	20	0	9.2–10.0	0	18.4–20.0	TUKCIO
	H <sub>2</sub> O			3.1–3.2		6.2–6.4	
Cu <sub>6</sub>	bipy	85	0–1.3	10.4	3.9	24.7	GEPYEI
Cu <sub>6</sub>	phen	83	0.1–2.9	11.1	5.2	27.4	GEPYIM
Cu <sub>6</sub>	bathophen	65	0	12.2	0.0	24.4	GEPZOT
Cu <sub>9</sub>	DMSO	77	0-4.1	3.6–5.1	18.0	44.4	YAWWE
							В
Cu <sub>5</sub>	bipy	20	0–2.5	10.2–11.3	3.1	33.9	MIPYUI
Cu9		21	0–2.9	0	8.3	8.3	FIFRIU
Cu <sub>5</sub>	ру	50	0	6.0–6.1	0	30.4	PEPLAA
Cu <sub>6</sub>		25	0–3.3	0	5.0	5.0	MEQPOQ
Cu <sub>4</sub>	EtOH	26	0	4.0	0	8.0	XOYKEE
Cu <sub>4</sub>	phen		0–3.1	10.7	11.0	32.4	ΧΟΥΚΟΟ
Cu5			0–2.8	10.5	5.6	26.6	XOYKII
Cu <sub>2</sub>		85	6.5–6.6	0	13.1	13.1	IMUZOH
			7.5	0	15	15	IMUZUN

<sup>а</sup> Код соединения в Кембриджской базе структурных данных. Структурные данные разупорядоченных соединений анализировались только для одной из двух разупорядоченных позиций.



Рисунок 83. Грани полиэдров ВД катионов меди(II), отвечающие координационным связям Cu–L (голубые) и невалентным взаимодействиям Cu···X (розовые) в комплексах (A)  $[CuEn_2(H_2O)_4Na_2EtOH_6]^{4+}$ , (B)  $[(MeSiO_{1.5})_{18}(CuO)_9]$  (YAWWEB) и (C)  $[(PhSiO_{1.5})_{10}(CuO)_5Py_5)]$  (PEPLAA).

Отметим, что промежуточные значения площади граней полиэдра ВД катиона меди(II), отвечающие межмолекулярным контактам  $S(Cu \cdots X) = 3-9$  Å<sup>2</sup>, наблюдаются как для высокоактивных катализаторов, так и для катализаторов с умеренной активностью. Данный факт может быть обусловлен как вращением органических заместителей в растворе, так и различной стабильностью комплексов в зависимости от растворителя. Например, для силсесквиоксана [(PhSiO<sub>1.5</sub>)<sub>5</sub>(CuO)<sub>5</sub>Py<sub>5</sub>] (PEPLAA), в котором ионы меди полностью экранированы молекулами пиридина (рис. 83), выход продукта каталитической реакции составляет около 50%. Можно предположить, что пиридин, на связь Cu–N с которым приходится 6 Å<sup>2</sup>

площади поверхности атомного полиэдра ВД меди, является легко уходящим лигандом, открывающим при этом катион меди(II) для взаимодействия с реагентами. Это значение близко к таковым (6.5–7.5 Å<sup>2</sup>) для связей Cu–N<sub>bipy</sub>, Cu-N<sub>phen</sub> или Cu-N<sub>bathophen</sub> в структурах [(PhSiO<sub>1.5</sub>)<sub>12</sub>(CuO)<sub>6</sub>bipy<sub>2</sub>MeCN<sub>2</sub>], [(PhSiO<sub>1.5</sub>)<sub>12</sub>(CuO)<sub>6</sub>phen<sub>2</sub>OH<sub>2</sub>] или [(PhSiO<sub>1.5</sub>)<sub>12</sub>(CuO)<sub>6</sub>bathophen<sub>2</sub>OH<sub>2</sub>] (выход 60-85%). Таким образом, для данного ряда соединений чем выше площадь поверхности иона меди, не занятая координационными связями С силсесквиоксановым фрагментом, тем выше каталитическая активность комплекса в реакции окисления циклогексана перекисью водорода.

# 5.3. Условия фотоизомеризации эйкозаборат-аниона [B<sub>20</sub>H<sub>18</sub>]<sup>2-</sup> в кристаллах

Особенности протекания твердофазных фотоинициируемых реакций с 60-x изучаются ΓГ прошлого века. Ha примере реакции [2+2]фотоциклоприсоединения Кохен и Шмидт (Cohen & Schmidt, [294]) показали, что фиксированное молекулярное окружение в кристаллах определяет отличия ее протекания от аналогичной реакции в растворе, а именно: реакционная способность соединения и состав продукта реакции зависят от взаимного расположения молекул в кристалле, а сама реакция, как правило, протекает с минимумом атомного или молекулярного движения. Частным случаем фотоинициируемых реакций являются многочисленные реакции изомеризации, в которых атомные смещения слишком малы, чтобы вызывать разрушение кристаллов, что делает возможным наблюдение с помощью рентгеновских методов не только двух изомеров, но и, в некоторых случаях, интермедиатов [295] и изучение механизма реакции и кинетики процесса [296–298]. При этом атомные смещения включают в себя не только малые молекулы (NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> и другие)[299–303] но и многоатомные лиганды [297,304– 307], включая цис-транс (диаг-лат) изомеризацию некоторых комплексов Re, W и Mo [308–310] или *E*/Z фотоизомеризацию комплекса Zn [298].

Ранее было известно, что полиэдрические бораны также способны претерпевать фото- и термоинициируемые реакции, в том числе в твердой

фазе. Например, *мета-* и *пара-*изомеры  $C_2B_{10}H_{12}$  и их тиоалкил- и галогензамещенные производные под действием температуры превращаются в *орто-*карбораны [311–314]. Мы изучили особенности протекания реакции изо-транс изомеризации эйкозаборат-аниона  $[B_{20}H_{18}]^{2-}$  в кристаллах с целью определения эффекта кристаллического поля и особенностей межмолекулярных взаимодействий на данную реакцию, хорошо изученную в растворе (рис. 84) [315,316].



**Рисунок 84.** Реакции изомеризации  $[B_{20}H_{18}]^{2-}$  согласно работам [315–317] и относительные энергии различных изомеров согласно расчетам B3LYP/6-311++G(d,p) [316].

Были получены 4 органических и 6 координационных соединений, в которых изо- или транс-эйкозаборат выступает в качестве внешнесферного аниона, а также 8 комплексов, содержащих многоцентровые связи (МНВ) [318]. При взаимодействии катионов металла с данным дианионом последний проявляет координационную изомерию, координируясь к иону металла через различные вершины или ребра. На рис. 85 схематически изображены обнаруженные типы координации. Тот факт, что координация через грань полиэдрического кластера отсутствует, а длины связей М...В длиннее, чем таковые в комплексах с декаборат- или додекаборат-анионом позволяет предположить более слабые координационные связи с более тяжелым и объемным дианионом.



**Рисунок 85.** Некоторые типы координации транс- (вверху) и изо- (внизу) эйкозаборат-аниона в структурно-охарактеризованных соединениях и длины соответствующих связей.

Данные соединения наглядно демонстрируют, что для новых типов комплексных соединений поверхности Хиршфельда становятся удобным способом быстро установить наличие координационных связей, в том числе предположить образование многоцентровых взаимодействий. В качестве примера на рис. 86 изображены атомные поверхности Хиршфельда катионов свинца в комплексах  $\{Pb_2(bipy)_4(NO_3)_2[транс-B_{20}H_{18}]\}$  и  $\{Pb_2(bipy)_4(NO_3)_2[изо-B_{20}H_{18}]\}$ . В первом случае можно однозначно исключить возможность образования связи Pb-H-B4 и установить, что  $[mpanc-B_{20}H_{18}]^{2-}$  анион связан с ионом металла через ребро B1-B3. Многоцентровое связывание (PbHB) с изо-анионом более интересное, потому что в образование связей вовлечены не только апикальные атомы B1 и B10, но и атом H2A, мостиковый между двумя полиэдрическими фрагментами. В результате координацию катиона свинца(II) в двух комплексах можно описать как, соответственно,  $PbN_4O_2H_2$  и  $PbN_4O_2H_3$ .



Рисунок 86. Кривизна атомной поверхности Хиршфельда катионов свинца(II) в структуре (слева) {Pb<sub>2</sub>(bipy)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[транс-B<sub>20</sub>H<sub>18</sub>]} {Pb<sub>2</sub>(bipy)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[изо-B<sub>20</sub>H<sub>18</sub>]} и (справа) в диапазоне –1.4 (плоская; красная) до –0.3 (сферическая, синяя). Цветовые обозначения атомов: N, синий; C, серый; H, белый; B, коричневый.

Все полученные соединения, содержащие в составе упорядоченные анионы, были протестированы на наличие твердофазных реакций: соединения с транс-изомером облучались УФ (Хе источник, 4 часа), а монокристаллы солей с изо-изомером нагревались *in situ* с помощью температурной приставки Oxford Cryosystem. В отличие от растворов, твердофазная реакция изомеризации наблюдалась лишь в нескольких случаях. При этом в отличие от растворов, в которых изо-изомер превращается в транс- уже при 100°C, в T > 160°C. твердой фазе реакция протекает лишь при Ланные монокристальной и порошковой рентгеновской дифракции подтвердили успешное протекание реакции лишь для солей состава  $\{Ag_2(PPh_3)_6[B_{20}H_{18}]\},\$ 53).  $\{Pb_2(bipy)_4(NO_3)_2[B_{20}H_{18}]\}$ И  $[Pb(bipy)_4][B_{20}H_{18}]$ (табл.  $[Ag(Ph_3P)_4][Ag(Ph_3P)_3(H_2O)]$ транс- $B_{20}H_{18}]$  · DMF на воздухе аморфизуется. Остальные стабильными действием соединения остаются под ультрафиолетового излучения или нагревания.

Комплекс		V	$\Omega_{ m MHB}$	$\Omega_{CA}$	$\Omega_{AA}$	SA	Комплекс		V	$\Omega_{ m MHB}$	$\Omega_{CA}$	$\Omega_{AA}$	SA
Реакция [ <i>транс</i> -В <sub>20</sub> Н <sub>18</sub> ] в [ <i>изо</i> -В <sub>20</sub> Н <sub>18</sub> ] (УФ)						Реакция [ <i>изо</i> -B <sub>20</sub> H <sub>18</sub> ] и [ <i>транс</i> -B <sub>20</sub> H <sub>18</sub> ] ( $\Delta$ )							
$(Et_3NH)_2[B_{20}H_{18}]$	+	352 <sup>b</sup>	-	87.8	12.2	332	$(Et_3NH)_2[B_{20}H_{18}]$	+	312 <sup>b</sup>	-	82.5	17.5	325
$(PPh_4)_2[B_{20}H_{18}]$	_	392	-	100	-	365	$(PPh_4)_2[B_{20}H_{18}] \cdot 2DMF$	—	347	-	98.1	1.9	347
$\{Ag_2(PPh_3)_6[B_{20}H_{18}]\}$	+	389	4.1	95.9	-	354	$\{Ag_2(PPh_3)_6[B_{20}H_{18}]\}$	+	422 <sup>b</sup>	2.9	97.1	-	373
							$\{Ag_2(PPh_3)_4[B_{20}H_{18}]\}$	_	373	7.5	92.5	-	369
$\{Ag_2(PPh_3)_4[B_{20}H_{18}]\}$	_	376	1.9	90.2	7.9	371	$\{Ag_2(PPh_3)_4[B_{20}H_{18}](MeCN)_2\}$	—	359	7.2	92.8	-	358
							$[Ag(PPh_3)_4]_2[B_{20}H_{18}]$	_	429 <sup>b</sup>	-	100	-	391
$\{Pb_2(bipy)_4(NO_3)_2[B_{20}H_{18}]\}$	+	374	5.7	81.9	12.4	358	$\{Pb_2(bipy)_4(NO_3)_2[B_{20}H_{18}]\}$	+	370	6.0	82.9	11.1	354
[Pb(bipy) <sub>4</sub> ][B <sub>20</sub> H <sub>18</sub> ]	+	381	-	92.5	7.5	349	$[Pb(bipy)_4][B_{20}H_{18}]$	+	380	-	98.2	1.8	356
$[CuCl(bipy)_2]_2[B_{20}H_{18}]  \cdot \\ 2MeCN$	_	377	-	97.6	2.4	365	[Cu(bipy) <sub>3</sub> ][B <sub>20</sub> H <sub>18</sub> ] ·3MeCN		433 / 421 b,c	-	98.0	2.0	394

**Таблица 53.** Некоторые молекулярные дескрипторы эйкозаборат-анионов в изученных соединениях.<sup>[а]</sup>

[a] "+" или "-" обозначают наличие или отсутствие твердофазной реакции; V (Å<sup>3</sup>) – объем молекулярного полиэдра ВД аниона  $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ ;  $\Omega_{MHB}$ ,  $\Omega_{CA}$  и  $\Omega_{AA}$  (%) – парциальный вклад взаимодействий МНВ, катион...анион или анион...анион в площадь поверхности молекулярного полиэдра ВД аниона, S (Å<sup>2</sup>) – общая площадь молекулярной поверхности полиэдра ВД аниона. [b] Анион разупорядочен при низкой температуре. [c] Данные для двух симметрично независимых анионов приведены через косую черту.

 $\{Ag_2(PPh_3)_6[Tpahc-B_{20}H_{18}]\}$ Комплексы И  $\{Ag_2(PPh_3)_6[u30-B_{20}H_{18}]\}$ изоструктурны и кристаллизуются в пространственной группе P2<sub>1</sub>/c с половиной молекулы в независимой части ячейки. При Т = 120.0(2) К анион в структуре  $\{Ag_2(PPh_3)_6[транс-B_{20}H_{18}]\}$  полностью упорядочен и координирован катионом металла через противолежащие апикальные атомы бора В10 и В10' (рис. 87). При  $T = 120^{\circ}C$  анион разупорядочен таким образом, что реализует два типа координации: 10,10'-[транс-В<sub>20</sub>Н<sub>18</sub>]<sup>2-</sup> и 7,7'-[транс-В<sub>20</sub>Н<sub>18</sub>]<sup>2-</sup> в соотношении 0.75 к 0.25. Комплекс {Ag<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>[изо-B<sub>20</sub>H<sub>18</sub>]} может быть синтезирован из смеси, содержащей  $[изо-B_{20}H_{18}]^{2-}$ , либо в ходе твердофазной реакции, причем последняя протекает с полной конверсией и обратима в течение нескольких циклов. Как при низкой, так и при высокой температурах анион [изо-В<sub>20</sub>Н<sub>18</sub>] разупорядочен по двум положениям с заселенностями 0.6 к 0.4, образуя типы координации 3,3'-[изо-В<sub>20</sub>Н<sub>18</sub>] и 1,1'-[изо-В<sub>20</sub>Н<sub>18</sub>].



Рисунок 87. Взаимные превращения  $\{Ag_2(PPh_3)_6[B_{20}H_{18}]\}\$  в ходе твердофазных реакций. (а) Комплекс, содержащий [транс- $B_{20}H_{18}$ ]<sup>2-</sup> при 120 К. (b) Координационные изомеры, содержащие 3,3'-[изо- $B_{20}H_{18}$ ]<sup>2-</sup> и 1,1'-[изо- $B_{20}H_{18}$ ]<sup>2-</sup>. (c) Координационные изомеры, содержащие 10,10'-[транс- $B_{20}H_{18}$ ]<sup>2-</sup> и 7,7'-[транс- $B_{20}H_{18}$ ]<sup>2-</sup>.

Комплекс {Pb<sub>2</sub>(bipy)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[транс-B<sub>20</sub>H<sub>18</sub>]} при облучении превращается в изоструктурный ему {Pb<sub>2</sub>(bipy)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[изо-B<sub>20</sub>H<sub>18</sub>]} с незначительным увеличением объема ячейки от 2651 до 2633 Å<sup>3</sup> и увеличением расстояния Рb...Рb от 9.828 до 9.386 Å. Взаимное расположение молекулярных фрагментов  $Pb(bipy)_2(NO_3)$  при этом остается практически неизменным, в отличие от координат атомов аниона (рис. 88).



**Рисунок 88.** Сравнение геометрии комплекса {Pb<sub>2</sub>(bipy)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[B<sub>20</sub>H<sub>18</sub>]}, содержащего [транс-B<sub>20</sub>H<sub>18</sub>]<sup>2-</sup> (синий) и изо-[B<sub>20</sub>H<sub>18</sub>]<sup>2-</sup> (красный).

Облучение [Pb(bipy)<sub>4</sub>][транс-B<sub>20</sub>H<sub>18</sub>] сопровождалось изменением пространственной группы с P2/c на C2/c при удвоении параметра *а* элементарной ячейки и ее объема. Взаимное положение катионов металла и центра масс аниона осталось практически неизменным (рис. 89) при полном упорядочении катионов и анионов при температурах от 120 до 395К. Кратчайшие расстояния Pb...Pb внутри слоя и между слоями, разделенными анионами, в исходном соединении составляют 9.23 Å и 18.55 Å, а в соли, содержащей изо-изомер, – 9.12 и 16.68 Å.



**Рисунок 89.** Сравнение геометрии солей (слева) [Pb(bipy)<sub>4</sub>][транс-B<sub>20</sub>H<sub>18</sub>] и (справа) [Pb(bipy)<sub>4</sub>][изо-B<sub>20</sub>H<sub>18</sub>].

Отметим, что в комплексах (Et<sub>3</sub>NH)<sub>2</sub>[изо-B<sub>20</sub>H<sub>18</sub>], {Ag<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>[изо-B<sub>20</sub>H<sub>18</sub>]} и {Ag<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>[изо-B<sub>20</sub>H<sub>18</sub>]} объем элементарной ячейки на ~ 30 Å<sup>3</sup> ниже, чем у аналогичных соединений на основе транс-изомера, что может служить признаком меньшего объема аниона. Действительно, среднее значение объема молекулярного полиэдра ВД транс- и изо-эйкозаборат аниона, вычисленное для полностью упорядоченных при 120 К соединений, составляет 382(6) и 366(8) Å<sup>3</sup>, соответственно. Данные значения существенно выше, чем объем полости, занимаемой разупорядоченным анионом, в структуре (Et<sub>3</sub>NH)<sub>2</sub>[транс-B<sub>20</sub>H<sub>18</sub>]<sup>2</sup> меньше, чем [транс-B<sub>20</sub>H<sub>18</sub>]<sup>2-</sup>, и (ii) конверсия эйкозаборат-аниона из исходного [изо-B<sub>20</sub>H<sub>18</sub>]<sup>2-</sup> в [транс-B<sub>20</sub>H<sub>18</sub>]<sup>2-</sup> требует достаточного объема «реакционной полости».

Можно предположить, что помимо объема «реакционной полости», занимаемой анионом, на возможность протекания реакции изомеризации могут повлиять межатомные взаимодействия. Для оценки данного фактора были определены парциальные вклады координационных связей. диводородных связей В-Н...Н-С и анион-анионных взаимодействий в площадь поверхности молекулярного полиэдра ВД аниона (табл. 53). В данном случае однозначные закономерности выявить не удалось, однако среди рассматриваемых соединений ни одно, содержащее только диводородные связи, не участвует в реакции изомеризации. Наличие анион...анионных взаимодействий, вероятно, способствует превращению транс-аниона в изоизомер, поскольку этот переход в солях  $\{Pb_2(bipy)_4(NO_3)_2[B_{20}H_{18}]\}$ И  $[Pb(bipy)_4][B_{20}H_{18}]$  сопровождается уменьшением их вклада в молекулярную поверхность. Анализ трехцентровых взаимодействий МНВ в комплексах  $\{Ag_2(PPh_3)_6[B_{20}H_{18}]\}$  и  $\{Pb_2(bipy)_4(NO_3)_2[B_{20}H_{18}]\}$  позволяет предположить, что слабые координационные связи не препятствуют протеканию реакции.

Поскольку в твердофазных реакциях существует положение о минимальных атомных смещениях, сравнительный анализ координат атомов бора до и после реакции изомеризации позволил предположить путь данной

реакции. Для изолированных полиэдрических боранов и карборанов реакция изомеризации протекает с разрывом связей в треугольных гранях и образованием новых перпендикулярно исходной (рис. 90, a, b).[319] Для эйкозаборат-аниона также было сделано предположение о том, что изо-транс декаборатных изомеризация протекает как смешение фрагментов относительно общего ребра (рис. 90, с) [315]. Однако в случае соединений  $\{Pb_2(bipy)_4(NO_3)_2[B_{20}H_{18}]\}$ И  $[Pb(bipy)_4][B_{20}H_{18}]$ разница в смещениях эквивалентных атомов составляет в среднем 1.6 и 1.5 Å, смещение апикальных атомов достигает 1.1 и 2.1 Å, а если предположить многочисленные процессы разрыва и образования новых связей, как в полиэдрических (кар)боранах, то среднее смещение атомов равно всего 1.0 и 0.7 Å (рис. 90, d). Таким образом, можно предположить, что данная реакция протекает по тому же принципу, что и изомеризациях полиэдрических (кар)боранов.



**Рисунок 90.** Пути изомеризации (**a**, **b**) полиэдрических боранов, (**c**) эйкозаборат-аниона и (**d**) сравнение атомных сдвигов атомов бора по данным рентгеновской дифракции.

### 5.4. Гидрофобно-гидрофильный баланс координационных соединений

Гидрофобно-гидрофильный баланс соединений оказывает большое влияние на такие функциональные свойства, как способность образовывать аггрегаты комплиментарность В водных растворах, К полостям биомакромолекул пористых каркасов. Поскольку молекулярные И поверхности Хиршфельда и полиэдры ВД удовлетворительно воспроизводят тренды в изменении доли гидрофильных взаимодействий для изолированных соединений, а в отсутствие доноров и акцепторов сильных водородных связей парциальный вклад В суммарную энергию взаимодействий, ИХ молекулярные полиэдры ВД были использованы для оценки этого вклада в соединений. Отметим, различных рядах что простая оценка гидрофобно/гидрофильного баланса на основе химического состава молекулы не учитывает степень взаимного экранирования функциональных групп.

#### 5.4.1. Гетерометаллические полиядерные монокарбоксилатоуранилаты

Образование гетерометаллических полиядерных комплексов урана(VI) с монокарбоновыми кислотами представляет интерес с точки зрения выявления факторов, которые повышают вероятность образования таких соединений, поскольку большинство монокарбоксилатов уранила содержат одноядерные комплексы состава [UO<sub>2</sub>An<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, в которых анион играет роль бидентатно-хелатного лиганда. В то же время в системах, содержащих помимо урана(VI) щелочноземельные металлы, серебро или цинк, наблюдалось образование би- [320], трех- [107], четырех- [321], пяти- [107], шести- [322] и даже восьмиядерных [323] гетерометаллических комплексов, а со свинцом – и координационные полимеры [324], в которых монокарбоксилат-анион выступает в качестве мостиково-хелатного лиганда. Состав полученных комплексов позволяет предположить существование в водных растворах, ионы двухвалентных катионов  $M^{2+}$ ,  $UO_2^{2+}$  и анионов содержащих монокарбоновых кислот An<sup>-</sup> динамического равновесия:

 $[\mathrm{M}(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{n}]^{2+} + m[\mathrm{UO}_{2}\mathrm{An}_{3}]^{-} \leftrightarrow \{\mathrm{M}(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}))_{n-k}[\mathrm{UO}_{2}\mathrm{An}_{3}]m\}^{(2-m)} + k\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$ 

Одним из факторов, влияющих на сдвиг равновесия вправо, может являться стабильность комплекса в целом и прочность взаимодействий М–О в частности. Однако не меньший интерес представляет эффект длины алкильной цепи, поскольку формирующийся полиядерный гетерометаллический комплекс будет иметь внешнюю оболочку, сформированную преимущественно алкильными фрагментами и, следовательно, чем более гидрофобна внешняя сфера комплекса, тем ниже будет его растворимость в

водных растворах. Действительно, многие полиядерные комплексы этого семейства содержат ацетат-, бутират-, валерат-, изовалерат- и кротонатанионы. Эффект изменения длины углеводородной цепи на гидрофильногидрофобный баланс комплекса продемонстрирован на примере комплексов состава {Sr(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>[UO<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>} и {Sr(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>[UO<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>} (рис. 91) с помощью молекулярных полиэдров ВД и поверхностей Хиршфельда.



Рисунок 91. Парциальный вклад различных типов взаимодействий (%) в молекулярную поверхность полиэдров ВД (VDP) или поверхность Хиршфельда (MHS) комплексов (сверху)  $\{Sr(H_2O)_4[UO_2(CH_3COO)_3]_2\}$  и (снизу)  $\{Sr(H_2O)_4[UO_2(C_3H_7COO)_3]_2\}$ .

В комплексах  ${Sr(H_2O)_4[UO_2(CH_3COO)_3]_2}$  и  ${Sr(H_2O)_4[UO_2(C_3H_7COO)_3]_2}$  присутствует пять химических элементов, что предполагает возможность образования 15 различных взаимодействий, однако в кристаллах комплексов наблюдаются лишь 5 типов межмолекулярных контактов. Оба метода хорошо согласуются между собой и свидетельствуют, что комплексы участвуют преимущественно в водородных связях H...O и дисперсионных взаимодействиях H...H, на которые в сумме приходится более 90% молекулярной поверхности. Вместе с тем, удлинение алкильной цепи от ацетата к *n*-бутирату приводит к существенному увеличению доли дисперсионных взаимодействий от 38 до 57% с одновременным уменьшением доли водородных связей от 53 до 39%. Парциальный вклад трех других типов взаимодействий (О...О, С...О и Н...С) также уменьшается при удлинении алкильной цепи, что можно отнести на увеличение количества атомов водорода в валовой формуле соединений. Таким образом, на вышеуказанное равновесие влияют прочность химической связи, радиус катиона, позволяющего координацию нескольких карбоксилатоуранилатов, а также гидрофобно-гидрофильный баланс образующегося комплекса.

## 5.4.2. Экстракционные свойства 2,3-*бис*(дифенилфосфинил)бута-1,3-диена и 3,4-*бис*(дифенилфосфинил)-2,5-диметилгекса-2,4-диена по отношению к U(VI)

Полидентатные фосфиноксиды широко используются для разделения и извлечения редких и рассеянных элементов из руд [325]. Их свойства и строение зависят не только от количества и взаимного расположения функциональных групп, координированных ионом металла, но и от того, какие функциональные группы формируют периферию комплекса, влияя на его растворимость в полярных или неполярных растворителях. Так, 2,3бис(дифенилфосфинил)бута-1,3-диен (L<sup>1</sup>) и 3,4-бис(дифенилфосфинил)-2,5диметилгекса-2,4-диен (L<sup>2</sup>) существенно отличаются по отношению к процессам экстракции микроколичеств U(VI) и Th(IV) из растворов HNO<sub>3</sub> в 1.2-дихлорэтане. Было показано, что введение метильных групп в 1,3бутадиеновый углеродный скелет бисфосфин оксида приводит К значительному увеличению эффективности экстракции U(VI). Для оценки факторов, повлиявших на различия в свойствах гомологически близких был рентгеноструктурный лигандов, проведен анализ исходных фосфиноксидов и их комплексов с уранилом.

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, конфигурации лиганда в комплексах  $[UO_2L^1(NO_3)_2]$  и  $[UO_2L^2(NO_3)_2]$  очень близки друг к другу из-за жесткости семичленного металлоцикла, который допускает вращение только вдоль связей P–CPh [326]. Конформации фосфиноксида в кристалле  $L^2 \cdot H_2O$  (SIXSUQ) и в комплексе  $[UO_2L^2(NO_3)_2]$  в целом также близки друг к другу за исключением поворота одного фрагмента Ph<sub>2</sub>P=O вдоль

связи Р–С<sub>диен</sub> на угол около 120°. В то же время s-*транс*-конфигурация молекулы L<sup>1</sup> в L<sup>1</sup> · THF значительно отличается от конфигурации L<sup>2</sup> из-за необычного торсионного угла C=C–C=C, равного 162.6(3)° по сравнению с  $86.5(2)^{\circ}$  в L<sup>2</sup>. Таким образом, s-*транс*-конформация лиганда L<sup>1</sup> может быть причиной его сниженной экстракционной способности по отношению к *f*-элементам относительно его алкилзамещенных аналогов, в частности, лиганда L<sup>2</sup>.

Другая возможность различного поведения лигандов L<sup>1</sup> и L<sup>2</sup> при экстракции может быть связана с различным составом атомов, формирующих молекулярную поверхность и, как следствие, влияющих на растворимость вещества в гидрофобных растворителях. В случае  $L^1 \cdot THF$  и  $L^2 \cdot H_2O$  площадь поверхности молекулярного полиэдра ВД, которая отвечает гидрофобным взаимодействиям С...С, С-Н...С и С-Н...Н-С, равна 460 и 506 Å<sup>2</sup> (или 87.5 и 91.7% от общей площади молекулы). В комплексах [UO<sub>2</sub>L<sup>1</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] и [UO<sub>2</sub>L<sup>2</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] частичный вклад гидрофобных взаимодействий в площадь молекулы равен 52.9 и 59.6% (327 и 387 Å<sup>2</sup>). Таким образом, как и следовало ожидать, алкилзамещенные диены и их комплексы должны иметь большую молекулярную поверхность, способную образовывать гидрофобные взаимодействия. Следовательно, повышенную экстракционную способность L<sup>2</sup> по отношению к микроколичествам U(VI) также можно объяснить как повышенной гидрофобностью бисфосфиноксида L<sup>2</sup> и уранильного комплекса на его основе, так и более выгодной конформацией лиганда L<sup>2</sup> для формирования комплекса с U(VI).

#### 5.4.3. Карбоксил- и формил-замещенные клатрохелаты железа(II)

Клатрохелаты 3d-металлов благодаря жесткости своего остова способны выступать как топологические лекарства [327], характерной особенностью которых является возможность варьировать гидрофобно-гидрофильный баланс заменой функциональных групп в реберных и шапочных фрагментах. В частности, для них подтверждены противораковые [328] свойства и

способность ингибировать активность Т7 РНК полимеразы [283]. Анализ ряда клатрохелатов железа(II) и кобальта(II) как ингибиторов транскрипции ДНК полимеразы показал их меньшую активность по сравнению с аналогичным действием на РНК полимеразу, причем наибольшую активность проявляли комплексы железа с карбоксифенилсульфид-содержащими заместителями, что предполагает существенный вклад электростатических взаимодействий в стабилизацию комплексов с макромолекулами. Был проанализирован вклад различных типов межмолекулярных взаимодействий в молекулярную поверхность ди- и гексакарбоксил-замещенных клатрохелатов железа(II).

Во всех рассмотренных случаях карбоксильные группы в структуре кристаллов участвуют в образовании прочных водородных связей О-Н...О, однако помимо этого существенная часть молекулярной поверхности приходится на гидрофобные взаимодействия различного типа. Так, для двух независимых молекул в структуре  $FeBd_2((meta-HOOCC_6H_4S)_2Gm)(BF)_2$  от 34.2 до 35.1 и от 58.5 до 59.9% молекулярной поверхности Хиршфельда приходится, соответственно, на водородные связи Н···X (X=F, O, S, N) или гидрофобные Н…Н, Н…п и п…п взаимодействия (рис. 92). В структуре же  $Fe((meta-HOOCC_6H_4S)_2Gm)_3(Bn-C_4H_9)_2$  с шестью карбоксильными группами на гидрофобные и гидрофильные взаимодействия приходится 44.1 и 55.9% молекулярного поверхности Хиршфельда. На рис. 92 области, отвечающие гидрофильным взаимодействиям, окрашены красным для прочных и синим для более слабых Н...О водородных связей. Гидрофильным взаимодействиям FeBd<sub>2</sub>((meta-HOOCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>Gm)(BF)<sub>2</sub> и Fe((metaструктуре В HOOCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(Bn-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> отвечает 32.9, 33.8 и 45.8% поверхности молекулярного полиэдра ВД, а гидрофобным – от 54.2 до 60.0%. Таким образом, оба типа взаимодействий играют важную роль для образования межмолекулярных взаимодействий в структуре карбоксил-замещенных клатрохелатов.



Рисунок 92. Молекулярное строение  $FeBd_2((meta-HOOCC_6H_4S)_2Gm)(BF)_2$  (a) and  $Fe((meta-HOOCC_6H_4S)_2Gm)_3(Bn-C_4H_9)_2$  (d), их поверхности Хиршфельда (b и е) и «характерные отпечатки» (с и f). На поверхность нанесено значение  $d_{norm}$ . Участки, отвечающие гидрофобным взаимодействиям, показаны серым.

карбоксильных групп, В то время наличие как несомненно, свидетельствует 0 высокой вероятности образования гидрофильных водородных связей, в отсутствие таких групп образовывать гидрофильные контакты могут и атомы азота гетероциклов, атомы галогенов, карбонильные фрагменты и др. При этом атомы галогенов проявляют дуальную природу: галогензамещенных клатрохелатов они способны если В кристаллах участвовать в галогенных взаимодействиях и слабых водородных связях С-H...Cl, относящихся к гидрофобным и гидрофильным, соответственно, то в комплексах с макромолекулами, имеющими большое число доноров водородной связи, более вероятно образование прочных водородных связей. При этом молекулярные поверхности остаются удобным инструментом оценки степени участия атомов различных типов в ее формировании и гидрофобно-гидрофильного баланса.

Рассмотрим особенности межмолекулярных взаимодействий в кристаллах семи галогензамещенных формил-содержащих клатрохелатов и их

оцененный с помощью СМСКВ [329]. производных, Молекулярная поверхность возрастает от гексахлорозамещенной молекулы Fe(Cl<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(B3- $C_6H_4CHO_2$  (602.9 Å<sup>2</sup>) к его моно-, ди- и три-ребернофункционализированным производным (710.5, 732.0 и до 876.0 Å<sup>2</sup>, соответственно) и далее к  $Fe(S_2$ - $C_6H_4Gm)_3(B3-C_6H_4Id)_2$  (1070 Å<sup>2</sup>). В данном ряду уменьшается роль взаимодействий с участием атомов хлора, на которые приходится, соответственно, 340.0, 241.0, 96.5 и вплоть до 0 Å<sup>2</sup> (табл. 54). Молекулы  $Fe(Cl_2Gm)(PrchGm)_2(B3-C_6H_4CHO)_2$ И  $Fe(S_2-C_6H_4Gm)_3(B3-C_6H_4CHO)_2$ участвуют в л...л стекинге; на долю С...С взаимодействий приходится 8.8 и 7.8% молекулярной поверхности по сравнению с 0.03 – 2.5% для остальных клатрохелатов. Вклад гидрофильных контактов, оцененный как сумма взаимодействий СІ...Н, О...Н, N...Н и S...Н изменяется от 10% в структуре триреберно-функционализированного  $Fe(S_2-Nx)_2((S-n$ комплекса С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Gm)(B3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO)<sub>2</sub> до 40% в его гексахлороклатрохелатном прекурсоре (рис. 93). Интересно отметить, что в парах  $Fe(Cl_2Gm)_2(PrchGm)(B3-C_6H_4CHO)_2$ / Fe(S<sub>2</sub>-Nx)<sub>3</sub>(B3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO)<sub>2</sub> и Fe(S<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Gm)<sub>3</sub>(B3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO)<sub>2</sub> / Fe(S<sub>2</sub>-Nx)<sub>2</sub>((S-n- $C_4H_9)_2Gm$ )(B3- $C_6H_4CHO)_2$ , обладающих близкой молекулярной поверхностью, 710.5 - 716.2 Å<sup>2</sup> и 876.0 - 828.6 Å<sup>2</sup>, вклад гидрофобных взаимодействий существенно разный (25-38 и 10-27%, соответственно). Это свидетельствует о большом потенциале клатрохелатных молекул как топологических лекарств, поскольку позволяет не только функционализировать и реберные, и шапочные заместители группами, способными участвовать в специфических взаимодействиях (галогенных, водородных связях, п...п взаимодействиях и т.д.), но и при сохранении молекулярного объема и поверхности варьировать в широком диапазоне их гидрофильно-гидрофобный баланс.

Тип	Fe(Cl <sub>2</sub> Gm) <sub>3</sub>	Fe(Cl <sub>2</sub> Gm) <sub>2</sub>	Fe(Cl <sub>2</sub> Gm)	$Fe(S_2-C_6H_4Gm)_3$	$Fe(S_2-Nx)_3$	$Fe(S_2-Nx)_2$	$Fe(S_2-Nx)_2$
взаимо-	$(B3-C_6H_4CHO)_2$	(PrchGm)	(PrchGm) <sub>2</sub>	$(B3-C_6H_4CHO)_2$	$(B3-C_6H_4CHO)_2$	$((S-n-C_4H_9)_2Gm)$	$((S-n-C_4H_9)_2Gm)$
действия		$(B3-C_6H_4CHO)_2$	$(B3-C_6H_4CHO)_2$	· 1.5CHCl <sub>3</sub>		$(B3-C_6H_4CHO)_2$	$(B3-C_6H_4Id)_2$
ClH	175.63	132.3	36.66	90.37			
ClCl	41.97	31.24	2.49				
ClC	52.79	30.23	30.9	34.81			
ClN	14.29	0.06		7.32			
Cl0	55.4	47.19	26.41	22.58			
ОН	47.34	116.36	173.54	109.99	144.04	55.95	114.45
00	4.13	11.34	15.3	2.03			
OC	0.09	48.26	22.72	11.74	1.86		5.15
N…H	20.48	19.89	34.42	35.06	32.91	25.27	123.60
СН	87.26	121.55	100.52	116.18	151.97	136.04	178.93
CC	21.86	25.12	64.47	68.57	15.08	0.26	11.48
BH	0.09	1.36			1	0.41	0.48
НН	71.85	96.29	223.97	202.56	206.79	417.46	438.33
NC	9.67	1.02	0.08				12.88
ClB			0.47	0.07			
SH				83.91	108.42	133.55	100.84
FeH		0.62		0.18			0.43
SB				0.11			
CS				25.12	13.07	27.78	26.43
OS				33.11	21.29	9.92	20.53
ClS				22.07			
SS				10.21	12.79	6.94	18.36
SN					7.02	15.04	18.49
NO		27.71					0.06
Sum	602.85	710.54	731.95	875.99	716.24	828.62	1070.45

**Таблица 54.** Вклад (Å<sup>2</sup>) различных типов межмолекулярных взаимодействий в поверхностью молекулярного полиэдра ВД формил-замещенных клатрохелатов железа(II).





Рисунок 93. Вклад гидрофильных и гидрофобных взаимодействий в молекулярную формил-замещенных поверхность BД клатрохелатов железа(II): (1) $Fe(Cl_2Gm)_3(B3-C_6H_4CHO)_2,$ (2)  $Fe(Cl_2Gm)_2$ (PrchGm)  $Fe(Cl_2Gm)(PrchGm)_2(B3-C_6H_4CHO)_2,$  $(B3-C_6H_4CHO)_2,$ (3) (4)  $Fe(S_2 C_6H_4Gm_3(B3-C_6H_4CHO)_2$ , (5)  $Fe(S_2-Nx)_3(B3-C_6H_4CHO)_2$ , (6)  $Fe(S_2-Nx)_2((S-n-C_6H_4CHO)_2)$ , (7)  $Fe(S_2-Nx)_2((S-n-C_6H_4CHO)_2)$  $C_4H_9)_2Gm$ )(B3- $C_6H_4CHO$ )<sub>2</sub>, (7) Fe(S<sub>2</sub>-Nx)<sub>2</sub>((S-*n*- $C_4H_9)_2Gm$ )(B3- $C_6H_4Id$ )<sub>2</sub>.

#### Глава 6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения, изученные экспериментально, были предоставлены сотрудниками НИЛ физико-химических методов анализа строения вещества МГУ им. М.В. Ломоносова (д.х.н. М.С. Нечаевым), лаборатории химии бора и гидридов ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН (д.х.н. В.В. Авдеевой, д.х.н. Е.А. Малининой, к.х.н. Г.А. Бузановым), лаборатории химии координационных полиядерных соединений ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН (к.х.н. Е.Н. Зориной-Тихоновой, асп. А.С. Чистяковым), лаборатории химии обменных кластеров ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН (д.х.н. Ю.В. Торубаевым), кафедры неорганической химии Самарского НИУ им. С.П. Королёва (д.х.н. Л.Б. Сережкиной, д.х.н. Д.В. Пушкиным, д.х.н. А.В. Савченковым, д.х.н. П.П. Пурыгиным, к.х.н. В.В. Клеповым, к.х.н. Ю.П. Зарубиным, асп. Н.А. Бондаревой), кафедры химической технологии и ресурсосбережения ТГУ (д.х.н. А.А. Головановым, к.х.н. Д.М. Гусевым, к.х.н. И.С. Одиным), Киевского национального университета им. Т. Шевченко, Украина (к.х.н. С.В. Менкач, к.х.н. Л.В. Пеньковой), Одесского национального университета им. И.И. Мечникова, Украина (д.х.н. И.И. Сейфуллиной, к.х.н. Н.В. Шматковой), института общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАНУ (д.х.н. О.А. Варзацким), лаборатории алифатических борорганических соединений ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН (д.х.н. Я.З. Волошиным, д.х.н. А.С. Беловым, к.х.н. А.В. Долгановым, к.х.н. Е.Г. Лебедь, к.х.н. Г.Е. Зелинским), лаборатории пи-комплексов переходных металлов ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН (к.х.н. Е.В. Балагуровой), лаборатории фосфорорганических соединений ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН (д.х.н. В.К. Брель, к.х.н. О.И. Артюшиным, В.Π. Моргалюком), лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН (м.н.с. П. Буйкиным), лаборатории гидридов металлов ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН (д.х.н. А.Н. Биляченко, к.х.н. М.М. Левицким, к.х.н. Л.С. Шульпиной, д.х.н. Г.В. Шульпиным), ООО «Технология лекарств» (к.х.н. М.С. Гойзманом).

Массивы дифракционных данных [Cu(*ppc*)(CH<sub>3</sub>OH)]·CH<sub>3</sub>OH, (H<sub>2</sub>ppz)(Hppz)<sub>2</sub>[Mo(CN)<sub>8</sub>], Fe(Cl<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(BMe)<sub>2</sub> и Co(Cl<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(BMe)<sub>2</sub> были получены д.х.н. К.А. Лысенко (МГУ им. М.В. Ломоносова), [{PPh<sub>3</sub>Cu}Cobdc] – к.х.н. А.Ф. Смольяковым (ИНЭОС РАН), AbirAc, Bic, Lam – к.х.н. Д. Тчебинским (Варшавский университет, Польша). Многотемпературные исследования монокристаллов клатрохелатов кобальта были проведены в Институте МТЦ СО РАН (д.х.н. Г.В. Романенко). Квантовые расчеты были сделаны д.х.н. А.А. Корлюковым (ИНЭОС РАН).

Автор считает своим долгом выразить вышеупомянутым коллегам глубокую признательность.

#### 6.1. Рентгенодифракционные эксперименты

Экспериментальная часть работы выполнена с использованием приборного парка лаборатории рентгеноструктурных исследований и центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН на автоматических дифрактометрах Bruker Apex II, Bruker Quest и Bruker Smart 1000, оборудованных 2D детекторами и многотемпературной приставкой с диапазоном работы 100 – 373К с использованием молибденового анода в качестве источника рентгеновского излучения ( $\lambda$ (MoK<sub> $\alpha$ </sub>) = 0.71073 Å). Параметры элементарной ячейки определяли по трем сериям отражений из 10-15 фреймов (2 $\theta$ , $\phi$  (°) = -28,0; -28,90; 28,0, ω-сканирование с шагом 0.3°) и уточняли после завершения сбора данных по 800-1200 отражениям с I > 6 $\sigma$ (I). Интегрирование интенсивностей и профильный анализ проводили с помощью программного комплекса SAINT. Поглощение учитывали полуэмпирически ПО эквивалентным отражениям согласно методике Р. Блессинга с помощью программы SADABS.

Для некоторых соединений массив данных был получен с помощью источника синхротронного излучения НИЦ «Курчатовский институт» на станции РСА-Белок [330,331]. Массив данных был измерен с помощью

гониометра MarDTB, оборудованного позиционным детектором Rayonix SX165 CCD 2D при длине волны, близкой к длине волны молибденового излучения ( $\lambda = 0.745 - 0.972$  Å,  $\varphi$ -сканирование с шагом 1.0°). Данные были индицированы и проинтегрированы в программном комплексе XDS [332].

Структуры были решены прямым методом либо методом обратного пространства и уточнены по F<sup>2</sup> с использованием программного комплекса SHELX [333] и OLEX2 [334]. Неводородные атомы были уточнены в анизотропном приближении за исключением разупорядоченных фрагментов. Разупорядоченные фрагменты были уточнены в изотропном приближении с использованием при необходимости ограничений на длины связей и тепловое движение атомов. В стандартном рентгеноструктурном эксперименте положения атомов H(C) и H(B) рассчитывались геометрически, а координаты атомов H(N) и H(O) локализованы на разностных картах электронной плотности. Атомы водорода уточняли в изотропном приближении в модели «наездника» с  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(X)$  для метильных групп и молекул воды и 1.2U<sub>eq</sub>(X) для остальных групп. В том случае, если кристаллы содержали для сольватные молекулы, которых не удалось построить модель разупорядочения, вклад электронной плотности этой молекулы был вычтен из интенсивности отражений при помощи процедуры SQUEEZE, части PLATON [335]. ячейки, программы Параметры элементарной кристаллографические данные и основные результаты уточнения приведены в таблице П1 (Приложение).

Многотемпературные исследования, исследования фазовых переходов и твердофазных реакций проводили для одного и того же монокристалла.

Уточнение (HAbirOH)Br · H<sub>2</sub>O в модели несферических атомов Хиршфельда проводили в программе Olex2 [334] по алгоритму, описанному в работе [148]. Координаты атомов водорода уточняли без ограничений, параметры тепловых колебаний атомов водорода были рассчитаны с помощью программы SHADE3 [140] и фиксированы при уточнении.

В прецизионных экспериментах все расстояния Н-Х нормализовали на средние нейтронографические расстояния [336] и фиксировали при дальнейшем уточнении. Мультипольное уточнение проводили в рамках модели Хансена-Коппенса (Hansen & Coppens [23]) с использованием программного комплекса XD [337]. На первой стадии по высокоугловым отражениям (sin $\theta/\lambda$  > 0.65 Å<sup>-1</sup>) уточняли координаты и параметры смещений анизотропных тепловых неводородных атомов. Далее рассчитывали параметры тепловых колебаний атомов водорода с помощью программы SHADE3 [140] и фиксировали полученные значения. Мультиполи уточняли для дипольного, октупольного и гексадекапольного уровня для, соответственно, атомов водорода, атомов второго и последующих периодов с учетом локальной симметрии атомов и функциональных групп. Для атомов водорода, участвующих в образовании прочных водородных связей, дополнительно уточняли гармонику h40, удовлетворяющих цилиндрической симметрии. При необходимости вводили поправку на ангармоническое движение атомов или функциональных групп. На следующем шаге уточнения определяли заселенности монополей и их расширение-сжатие. В заключение уточняли параметры расширения-сжатия мультиполей. Для атомов водорода монополей мультиполей значения параметров расширения-сжатия И оставляли фиксироваными согласно табличным значениям [338]. Далее повторяли уточнение, начиная с уточнения координат неводородных атомов, и постепенно включая в уточнение все большее количество уточняемых независимых параметров, добиваясь минимума остаточной электронной плотности и разности амплитуд встречных колебаний для химически связанных атомов (тест Хиршфельда). Топологический анализ функции  $\rho(\mathbf{r})$ проводили с помощью программы WinXPRO [339].

Кристаллическое строение Cs[UO<sub>2</sub>(*n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COO)<sub>3</sub>][UO<sub>2</sub>(*n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COO)(OH)(H<sub>2</sub>O)] и тетрагонального полиморфа фавипиравира было установлено с помощью порошковой рентгеновской дифракции. Дифрактограмма была измерена на лабораторном дифрактометре Bruker D8

Advance при комнатной температуре (Ge (111) монохроматор,  $\lambda$ (CuK $\alpha_1$ ) = 1.54060 Å,  $\theta/2\theta$  сканирование). Начальные координаты атомов для комплекса урана(VI) взяли из монокристальных данных, которые однако было невозможно уточнить из-за двойникования исходных данных. Структура фавипиравира была решена с помощью программы FOX [340]. Ритвельдовское уточнение проводили с помощью модифицированных ограничений Морзе [341], положенных на геометрию молекулы в программе TOPAS [342]. Итоговая разностная кривая приведена на рис. 94 и 95.



Рисунок 94. Экспериментальная (черная), теоретическая (красная) дифрактограммы  $Cs[UO_2(n-C_3H_7COO)_3][UO_2(n-C_3H_7COO)(OH)(H_2O)]$  при K1=15 и их разностная кривая (серая). Значения факторов расходимости составили  $R_{wp}/R_p/R_{Bragg}/Gof = 0.0400/0.0302/0.0153/0.0281$ .



Рисунок 95. Экспериментальная (черная), теоретическая (красная) дифрактограммы смеси 0.94 : 0.06 тетрагонального (характеристические пики от плоскостей (111) и (112) отмечены звездочкой) и ромбического полиморфов фавипиравира и их разностная кривая (серая). Значения факторов расходимости составили  $R_{wp}/R_p/R_{Bragg}/Gof = 0.0519/0.0379/0.0148/0.0221$ .

#### 6.2. Квантовохимические расчеты

Для винилацетиленовых кетонов VAK1 – VAK6 с помощью комплекса **CRYSTAL09** программ [343] на основании экспериментальных были рентгеноструктурных данных уточнены координаты атомов периодическими расчетами ab-initio с применением функционала B3LYP[135] базисного набора TZVP [344]. Полученную волновую функцию И факторов, использовали для определения теоретических структурных рассчитанных с разрешением до 0.355 Å<sup>-1</sup>, а на основании структурных факторов получили теоретическую функцию  $\rho(\mathbf{r})$  мультипольным уточнением в программе XD [337] так, как было описано в предыдущем разделе для экспериментальных данных.

Для остальных соединений теоретическую функцию  $\rho(\mathbf{r})$  получали в виде трехмерного массива числовых данных с постоянным шагом, размер которого зависит от величины шага сетки (не более 0.05 Å), на которой выполнялось преобразование Фурье, с помощью программы VASP [345]. Были использованы базисные наборы плоских волн, остовные электроны описывали с помощью проектированных присоединенных волн (PAW). Для проведения топологического анализа теоретической функции  $\rho(\mathbf{r})$ кристаллических структур была использована программа AIM из комплекса программ AIMALL [346].

#### 6.3. Кристаллохимический анализ с помощью СМСКВ

Расчеты в рамках стереоатомной модели строения кристаллических веществ проводили с помощью комплекса структурно-топологических программ ToposPro [347]. Координационные числа катионов металла определяли с помощью метода пересекающихся сфер [150] или метода секторов [47,151]. Координационные числа атомов неметаллов, а также характеристики нековалентных взаимодействий определяли с помощью метода секторов [47,151]. Характеристики атомных полиэдров ВД рассчитывали с помощью программы Dirichlet, а молекулярных полиэдров ВД
– с помощью программы InterMol [348]. k-Ф критерий для анализа полиморфных соединений использовали как описано в работе [273].

## 6.4. Кристаллохимический анализ с помощью поверхностей Хиршфельда

Для построения атомных и молекулярных поверхностей Хиршфельда использовали программу CrystalExplorer версий 15.0 и 17.0 [349].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан новый комплексный подход к разбиению кристаллического пространства на области действия атомов и молекул, позволяющий выявить взаимное соответствие в описании химического связывания и области действия структурной единицы различными методами кристаллохимического анализа для широкого круга органических, элементоорганических и координационных соединений, в том числе практически-важные для современных технологий и медицины.

2. Установлено, что стереоатомная модель строения кристаллических веществ и теория Р. Бейдера «Атомы в молекулах» совпадают в выявлении вынужденных контактов. В рамках стереоатомной модели предложены критерии, позволяющие выявить большинство координационных, водородных и галогенных связей, связей металл–металл, агостических и диводородных взаимодействий, в случае которых наблюдается образование связывающей критической точки.

3. Установлено, что результаты расчетов молекулярного координационного числа с использованием стереоатомной модели и теории «Атомы в молекулах» совпадают в большинстве случаев. В рассмотренных мономолекулярных соединениях число ближайших соседей, образующих с молекулой нековалентные взаимодействия, чаще всего равно 14.

4. Выявлено, что объем атома (иона) металла, установленный с помощью стереоатомной модели или поверхности Хиршфельда, прямо пропорционален объему атомного домена.

5. Результаты использования всех трёх методов разбиения подтверждают постоянство объема многоатомных структурных единиц в кристаллическом поле. Установлено, что объем, вычисленный приближенными методами, отличается от объема молекулярного домена в среднем не более чем на 5%.

6. Путём сравнительного анализа энергии парных взаимодействий и площади соответствующей межатомной поверхности показано наличие линейной

корреляции между их значениями для координационных связей и отсутствие корреляции для межмолекулярных взаимодействий.

7. Установлено, что результаты использования стереоатомной модели и разбиения Хиршфельда в целом хорошо согласуются друг с другом в оценке парциального вклада различных типов межмолекулярных взаимодействий в площадь молекулярной поверхности, однако при этом они недооценивают вклад водородных связей и переоценивают вклад гидрофобных С–Н...С и С– Н...Н–С взаимодействий в суммарную энергию соответствующих межмолекулярных взаимодействий.

8. Показано, что в изоструктурных соединениях, кристаллическая упаковка которых образована слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, может реализовываться различный набор межмолекулярных взаимодействий при постоянстве молекулярного координационного числа.

9. Предложен способ анализа многоцентровых координационных взаимодействий в комплексах с полиэдрическими анионами бора с использованием атомных поверхностей Хиршфельда, позволяющий разделить двух- и трехцентровые взаимодействия и визуально сравнить прочность координационных связей.

Перспективы дальнейшей разработки темы. Предложенный новый подход для сравнительного анализа дескрипторов атомов и химических связей в рамках трех кристаллохимических методов может быть использован для оценки границ применимости стереоатомной модели строения кристаллических веществ и разбиения Хиршфельда и поиска их новых применений в кристаллохимическом анализе, в том числе, конформационного анализа молекулы в различном окружении, факторов, влияющих на протекание твердофазной реакции, поиска новых типов нековалентных взаимодействий.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Bader R.F.W. Atoms in Molecules: a Quantum Theory / Bader R.F.W. – Oxford: Oxford University Press, 1994. – 456 p.

 Blatov V. Stereoatomic Model of the Structure of Inorganic and Coordination Compounds / Blatov V., Serezhkin V. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2000. – V. 45. – P. S105–S222.

 McKinnon J.J. Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals / McKinnon J.J., Spackman M.A., Mitchell A.S.
 // Acta Crystallographica Section B. – 2004. – V. 60, № 6. – P. 627–668.

4. Virovets A.V. Methods of crystallochemical analysis of supramolecular complexes by means of Voronoi–Dirichlet polyhedra: a study of cucurbituril host–guest compounds / Virovets A.V., Blatov V.A., Shevchenko A.P. // Acta Crystallographica Section B. – 2004. – V. 60, № 3. – P. 350–357.

 Spackman P.R. Bridging Crystal Engineering and Drug Discovery by Utilizing Intermolecular Interactions and Molecular Shapes in Crystals / Spackman P.R., Yu L.-J., Morton C.J., Parker M.W., Bond C.S., Spackman M.A., Jayatilaka D., Thomas S.P. // Angewandte Chemie - International Edition . – 2019. – V. 58, № 47. – P. 16780–16784.

Blatov V.A. Analysis of migration paths in fast-ion conductors with
Voronoi–Dirichlet partition / Blatov V.A., Ilyushin G.D., Blatova O.A., Anurova
N.A., Ivanov-Schits A.K., Dem'yanets L.N. // Acta Crystallographica Section B. –
2006. – V. 62, № 6. – P. 1010–1018.

Filsø M.Ø. Visualizing Lithium-Ion Migration Pathways in Battery
Materials / Filsø M.Ø., Turner M.J., Gibbs G.V., Adams S., Spackman M.A.,
Iversen B.B. // Chemistry - A European Journal. – 2013. – V. 19, № 46. – P.
15535–15544.

 Poupon A. Voronoi and Voronoi-related tessellations in studies of protein structure and interaction / Poupon A. // Current Opinion in Structural Biology. – 2004. – V. 14, № 2. – P. 233–241.

Olechnovič K. VoroMQA web server for assessing three-dimensional structures of proteins and protein complexes / Olechnovič K., Venclovas Č. // Nucleic Acids Research. – 2019. – V. 47, № W1. – P. W437–W442.

10. Vologzhanina A.V. LnO<sub>n</sub> coordination polyhedra (Ln = La–Lu) in crystal structures / Vologzhanina A.V., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. // Acta Crystallographica Section B. – 2006. – V. 62,  $N_{2}$  5. – P. 754–760.

11. Vologzhanina A.V. Stereochemical features of bromine- and iodinecontaining compounds of lanthanides / Vologzhanina A.V., Pushkin D.V.,
Serezhkin V.N // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2007. – V. 52, № 2. – P. 209–217.

Blatova O.A. A new set of molecular descriptors / Blatova O.A., Blatov
V.A., Serezhkin V.N. // Acta Crystallographica Section B. – 2002. – V. 58, № 2. –
P. 219–226.

13. Alexandrov E.V. Topological Motifs in Cyanometallates: From Building Units to Three-Periodic Frameworks / Alexandrov E.V., Virovets A.V., Blatov V.A., Peresypkina E.V. // Chemical Reviews. – 2015. – V. 115, № 22. – P. 12286–12319.

14. Mitchell A.S. Molecular surfaces from the promolecule: A comparison with Hartree–Fock ab initio electron density surfaces / Mitchell A.S., Spackman M.A. // Journal of Computational Chemistry. -2000. - V. 21, No 11. - P. 933-942.

15. КРИСТАЛЛОХИМИЯ • Большая российская энциклопедия - электронная версия [Electronic resource]. – URL:

https://old.bigenc.ru/chemistry/text/2113051 (accessed: 08.05.2024).

Slater J.C. Atomic Radii in Crystals / Slater J.C. // Journal of Chemical Physics. – 1964. – V. 41, № 10. – P. 3199–3204.

17. Shannon R.D. Revised values of effective ionic radii / Shannon R.D.,
Prewitt C.T. // Acta Crystallographica Section B. – 1970. – V. 26, № 7. – P. 1046–1048.

18. Shannon R.D. Effective ionic radii in oxides and fluorides / Shannon R.D.,
Prewitt C.T. // Acta Crystallographica Section B. – 1969. – V. 25, № 5. – P. 925–946.

Bondi A. van der Waals Volumes and Radii / Bondi A. // Journal of
Physical Chemistry. – 1964. – V. 68, № 3. – P. 441–451.

20. Zefirov Y.V., Van der Waals radii and their application in chemistry /
Zefirov Y.V., Zorkii P.M. // Russian Chemical Reviews. – 1989. – V. 58, № 5. – P.
421.

Batsanov S.S. On the additivity of van der Waals radii / Batsanov S.S. //
Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1998. – № 10. – P. 1541–
1546.

22. Alvarez S. A cartography of the van der Waals territories / Alvarez S. // Dalton Transactions. – 2013. – V. 42, № 24. – P. 8617–8636.

Hansen N.K. Testing aspherical atom refinements on small-molecule data sets / Hansen N.K., Coppens P. // Acta Crystallographica Section A. – 1978. – V.
34, № 6. – P. 909–921.

24. Macchi P. The future of topological analysis in experimental charge-density research / Macchi P. // Acta Crystallographica Section B. – 2017. – V. 73, № 3. –
P. 330–336.

25. Tsirelson V.G., Zhou P.F., Tang T.-H., Bader R.F.W. Topological definition of crystal structure: determination of the bonded interactions in solid molecular chlorine // Acta Crystallographica Section A. – 1995. – V. 51, № 2. – P. 143–153.

26. Aray Y. Topology of the Electron Density and Cohesive Energy of the Face-Centered Cubic Transition Metals / Aray Y., Rodriguez J., Vega D. // Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – V. 104, № 19. – P. 4608–4612.

27. Luaña V. Ionic properties of perovskites derived from topological analysis of their wave function / Luaña V., Costales A., Pendás A.M., Pueyo L. // Journal of Physics Condensed Matter. – 1999. – V. 11, № 33. – P. 6329.

28. Luaña V. Ions in crystals: The topology of the electron density in ionic materials. II. The cubic alkali halide perovskites / Luaña V., Costales A., Pendás A.M. // Physical Review B. – 1997. – V. 55, № 7. – P. 4285–4297.

29. Pendás A.M. Ions in crystals: The topology of the electron density in ionic materials. I. Fundamentals / Pendás A.M., Costales A., Luaña V. // Physical Review B. – 1997. – V. 55, № 7. – P. 4275–4284.

30. Pendás A.M. Ions in Crystals: The Topology of the Electron Density in Ionic Materials. III. Geometry and Ionic Radii / Pendás A.M., Costales A., Luaña V. // Journal of Physical Chemistry. B. – 1998. – V. 102, № 36. – P. 6937–6948.

31. Bader R.F.W. Properties of atoms in molecules: Structures and reactivities of boranes and carboranes / Bader R.F.W., Legare D.A. // Canadian Journal of Chemistry. – 1992. – V. 70, № 2. – P. 657–676.

32. Niggli P. XXIV. Die topologische Strukturanalyse. I. / Niggli P. //
Zeitschrift fur Kristallographie - Crystalline Materials. – 1927. – V. 65, № 1–6. –
P. 391–415.

33. Frank F.C. Complex alloy structures regarded as sphere packings. I.
Definitions and basic principles / Frank F.C., Kasper J.S. // Acta Crystallographica.
- 1958. - V. 11, № 3. - P. 184–190.

34. Fischer W. Geometrical packing analysis of molecular compounds / Fischer
W., Koch E. // Zeitschrift fur Kristallographie - Crystalline Materials. – 1979. – V.
150, № 1–4. – P. 245–260.

35. Mackay A.L. Stereological characteristics of atomic arrangements in crystals / Mackay A.L. // Journal of Microscopy. – 1972. – V. 95, № 2. – P. 217–227.

36. Ovchinnikov Yu.E. X-ray study of reversible polymorphic transition in monocrystal of 2,3,7,8-tetramethyl-1,4,6,9-tetraselenospiro- [5,5]nona-2,7-diene / Ovchinnikov Yu.E., Potekhin R.A., Panov V.N., Struchkov Yu.T. // Doklady Chemistry. – 1995. – V. 340, № 1. – P. 62–66.

37. Blatov V.A. Crystal space analysis by means of Voronoi–Dirichlet polyhedra / Blatov V.A., Shevchenko A.P., Serenzhkin V.N. // Acta Crystallographica Section A. – 1995. – V. 51, № 6. – P. 909–916.

38. Thomas N.W. An extension of the Voronoi analysis of crystal structures /
Thomas N.W. // Acta Crystallographica Section B. – 1996. – V. 52, № 6. – P. 939–
953.

39. Peresypkina E.V. Molecular coordination numbers in crystal structures of organic compounds / Peresypkina E.V., Blatov V.A. // Acta Crystallographica Section B. – 2000. – V. 56, № 3. – P. 501–511.

40. Blatov V.A. Analysis of the environment of beryllium, magnesium and alkaline earth atoms in oxygen-containing compounds / Blatov V.A., Pogildyakova L.V., Serezhkin V.N. // Acta Crystallographica Section B. – 1999. – V. 55, № 2. – P. 139–146.

Blatov V.A. Analysis of environment of alkali atoms in oxygen-containing compounds with Voronoi-Dirichlet polyhedra / Blatov V.A., Pogildyakova L.V.,
Serezhkin V.N. // Zeitschrift fur Kristallographie - Crystalline Materials. – 1998. – V. 213, № 4. – P. 202–209.

42. Hoppe R. Die Koordinationszahl – ein "anorganisches Chamäleon" / Hoppe
R. // Angewandte Chemie. – 1970. – V. 82, № 1. – P. 7–16.

43. O'Keeffe M. A proposed rigorous definition of coordination number /
O'Keeffe M. // Acta Crystallographica Section A. – 1979. – V. 35, № 5. – P. 772–
775.

44. Сережкин В.Н. Стереоэффект неподеленной электронной пары во фторидах сурьмы / Сережкин В.Н., Буслаев Ю.А. // Журнал неоргической химии. – 1997. – V. 42, № 7. – Р. 1180–1187.

45. Blatov V.A. Voronoi–dirichlet polyhedra in crystal chemistry: theory and applications / Blatov V.A. // Crystallography Reviews. – 2004. – V. 10, № 4. – P. 249–318.

46. Banaru A.M. Structural classes of molecular crystals with a sole bearing contact / Banaru A.M., Banaru D.A., Aksenov S.M. // Journal of Structural Chemistry. – 2022. – V. 63, № 2. – P. 260–271.

47. Peresypkina E.V. Topology of molecular packings in organic crystals /
Peresypkina E.V., Blatov V.A. // Acta Crystallographica Section B. – 2000. – V.
56, № 6. – P. 1035–1045.

48. Wiedemann D. Diffusion Pathways and Activation Energies in Crystalline Lithium-Ion Conductors / Wiedemann D., Islam M.M., Bredow T., Lerch M. // Zeitschrift fur Physikalische Chemie. – 2017. – V. 231, № 7–8. – P. 1279–1302.
49. Anurova N.A. Migration maps of Li<sup>+</sup> cations in oxygen-containing compounds / Anurova N.A., Blatov V.A., Ilyushin G.D., Blatova O.A., Ivanov-Schitz A.K., Dem'yanets L.N. // Solid State Ionics. – 2008. – V. 179, № 39. – P.

2248-2254.

50. Wiedemann D. Lithium diffusion pathways in metastable ramsdellite-like  $Li_2Ti_3O_7$  from high-temperature neutron diffraction / Wiedemann D., Nakhal S., Franz A., Lerch M. // Solid State Ionics. – 2016. – V. 293. – P. 37–43.

51. Semykina D.O. Effect of transition metal cations on the local structure and lithium transport in disordered rock-salt oxides / Semykina D.O., Morkhova Y.A., Kabanov A.A., Mishchenko K.V., Slobodyuk A.B., Kirsanova M.A., Podgornova O.A., Shindrov A.A., Okhotnikov K.S., Kosova N.V. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2022. – V. 24, № 10. – P. 5823–5832.

52. Fedotov S.S. Crystallochemical tools in the search for cathode materials of rechargeable Na-ion batteries and analysis of their transport properties / Fedotov
S.S., Kabanova N.A., Kabanov A.A., Blatov V.A., Khasanova N.R., Antipov E.V.
// Solid State Ionics. – 2018. – V. 314. – P. 129–140.

53. Aksenov S.M. The role of local heteropolyhedral substitutions in the stoichiometry, topological characteristics and ion-migration paths in the eudialyte-related structures: a quantitative analysis / Aksenov S.M., Kabanova N.A., Chukanov N.V., Panikorovskii T.L., Blatov V.A., Krivovichev S.V. // Acta Crystallographica Section B. – 2022. – V. 78,  $N_{\rm P}$  1. – P. 80–90.

54. Kabanova N.A. The Na<sub>2-n</sub>H<sub>n</sub>[Zr(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)]·mH<sub>2</sub>O Minerals and Related Compounds (n = 0–0.5; m = 0.1): Structure Refinement, Framework Topology, and Possible Na<sup>+</sup>-Ion Migration Paths / Kabanova N.A., Panikorovskii T.L., Shilovskikh V.V., Vlasenko N.S., Yakovenchuk V.N., Aksenov S.M., Bocharov V.N., Krivovichev S.V. // Crystals. – 2020. – V. 10, № 11. – P. 1016.

55. Shukaev I.L. Conductivity pathways and ionic transport in  $Na_5YW_4O_{16}$  / Shukaev I.L., Mukhanova E.A., Lupeiko T.G. // Solid State Ionics. – 2016. – V. 298. – P. 51–56.

56. Aksenov S.M. Polymorphism and topological features of compounds with the general formula  $A_{1-x}^{+}B_x^{2+}\{M_x^{2+}M_{1-x}^{3+}[BP_2O_8(OH)]\}$  (where x = 0, 1): Synthesis and structure refinement of Rb{V[BP\_2O\_8(OH)]}, analysis of the ionmigration paths, and comparative crystal chemistry of vanadium borophosphates / Aksenov S.M., Mironova J.S., Yamnova N.A., Volkov A.S., Dimitrova O.V., Gurbanova O.A., Deyneko D.V., Blatov V.A., Krivovichev S.V. // Journal of Solid State Chemistry. – 2022. – V. 308. – P. 122831.

57. Morkhova Y.A. Computational Search for Novel Zn-Ion Conductors–A
Crystallochemical, Bond Valence, and Density Functional Study / Morkhova Y.A.,
Rothenberger M., Leisegang T., Adams S., Blatov V.A., Kabanov A.A. // Journal
of Physical Chemistry C. – 2021. – V. 125, № 32. – P. 17590–17599.

58. Morkhova E.A. Modeling of Ionic Conductivity in Inorganic Compounds with Multivalent Cations / Morkhova E.A., Kabanov A.A., Blatov V.A. // Russian Journal of Electrochemistry. – 2019. – V. 55, № 8. – P. 762–777.

59. Kabanova N.A. Prospective oxygen-ion conductors Ln<sub>a</sub>X<sub>b</sub>O<sub>z</sub>: Geometry and energy calculations / Kabanova N.A., Morkhova Y.A., Antonyuk A.V., Frolov E.I.
// Solid State Ionics. – 2023. – V. 391. – P. 116142.

60. Morkhova Y.A. Magnocolumbites  $Mg_{1-x}M_xNb_2O_{6-\delta}$  (x = 0, 0.1, and 0.2; M = Li and Cu) as New Oxygen Ion Conductors: Theoretical Assessment and Experiment / Morkhova Y.A., Koroleva M.S., Egorova A.V., Pimenov A.A., Krasnov A.G., Makeev B.A., Blatov V.A., Kabanov A.A. // Journal of Physical Chemistry C. -2023. – V. 127, No 1. – P. 52–58.

Orlova E.I. Mechanism of Conductivity in the Rare Earth Layered Ln<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>
(Ln = La, Pr, and Nd) Oxymolybdates: Theoretical and Experimental Investigations / Orlova E.I., Morkhova Y.A., Egorova A.V., Kharitonova E.P., Lyskov N.V., Voronkova V.I., Kabanov A.A., Veligzhanin A.A., Kabanova N.A.
// Journal of Physical Chemistry C. – 2022. – V. 126, № 23. – P. 9623–9633.

62. Kabanov A.A., Morkhova Y.A., Bezuglov I.A., Blatov V.A. 7.13 -Computational design of materials for metal-ion batteries // Comprehensive Inorganic Chemistry III (Third Edition) / ed. Reedijk J., Poeppelmeier K.R. – Oxford: Elsevier. 2023. – P. 404–429.

63. Сережкина Л.Б. Полиэдры Вороного-Дирихле атомов урана и правило
18 электронов в сульфатсодержащих комплексах уранила / Сережкина Л.Б.,
Сережкин В.Н. // Журнал неоргической химии. – 1996. – V. 41, № 3. – Р. 427–
437.

64. Сережкина Л.Б. Полиэдры Вороного-Дирихле атомов урана и правило
18 электронов в нитратсодержащих комплексах уранила / Сережкина Л.Б.,
Сережкин В.Н. // Журнал неоргической химии. – 1996. – V. 41, № 3. – Р. 438–
446.

65. Espinosa E. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities / Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // Chemical Physics Letters. – 1998. – V. 285, № 3. – P. 170–173.

66. Бушмаринов И.С. Энергия атомов в теории "атомы в молекулах" и ее использование для решения химических задач / Бушмаринов И.С., Лысенко К.А., Антипин М.Ю. // Успехи Химии. – 2009. – V. 78, № 4. – Р. 283–302.

67. Нелюбина Ю.В. Анион-анионные взаимодействия: природа, энергия, роль в формировании кристаллов / Нелюбина Ю.В., Антипин М.Ю., Лысенко К.А. // Успехи Химии. – 2010. – V. 79, № 3. – Р. 167–187.

68. Borissova A.O. Estimation of Dissociation Energy in Donor–Acceptor Complex AuCl·PPh<sub>3</sub> via Topological Analysis of the Experimental Electron Density Distribution Function / Borissova A.O., Korlyukov A.A., Antipin M.Yu., Lyssenko K.A. // Journal of Physical Chemistry. A. – 2008. – V. 112, № 46. – P. 11519–11522.

Барташевич Е.В. Взаимное влияние нековалентных взаимодействий в комплексах и кристаллах с галогенными связями / Барташевич Е.В., Цирельсон В.Г. // Успехи Химии. – 2014. – V. 83, № 12. – Р. 1181–1203.

70. Kuznetsov M.L. Can halogen bond energy be reliably estimated from electron density properties at bond critical point? The case of the (A)nZ–Y•••X–(X, Y = F, Cl, Br) interactions / Kuznetsov M.L. // International Journal of Quantum Chemistry. – 2019. – V. 119, No 8. – P. e25869.

71. Shevchenko A.P. Mining Knowledge from Crystal Structures: Oxidation
States of Oxygen-Coordinated Metal Atoms in Ionic and Coordination Compounds
/ Shevchenko A.P., Smolkov M.I., Wang J., Blatov V.A. // Journal of Chemical
Information and Modeling. – 2022. – V. 62, № 10. – P. 2332–2340.

Schwalbe-Koda D. Supramolecular Recognition in Crystalline Nanocavities through Monte Carlo and Voronoi Network Algorithms / Schwalbe-Koda D.,
Gómez-Bombarelli R. // Journal of Physical Chemistry C. – 2021. – V. 125, № 5. – P. 3009–3017.

73. Anipa V. Pore topology analysis in porous molecular systems / Anipa V.,
Tarzia A., Jelfs K.E., Alexandrov E.V., Addicoat M.A. // Royal Society Open
Science. - 2023. - V. 10, № 2. - P. 220813.

Nicholas T.C. Visualization and Quantification of Geometric Diversity in Metal–Organic Frameworks / Nicholas T.C., Alexandrov E.V., Blatov V.A.,
Shevchenko A.P., Proserpio D.M., Goodwin A.L., Deringer V.L. // Chemistry of Materials. – 2021. – V. 33, № 21. – P. 8289–8300.

75. Fedotov S.S. Crystal Structure and Li-Ion Transport in Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F High-Voltage Cathode Material for Li-Ion Batteries / Fedotov S.S., Kabanov A.A.,
Kabanova N.A., Blatov V.A., Zhugayevych A., Abakumov A.M., Khasanova N.R.,
Antipov E.V. // Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – V. 121, № 6. – P.
3194–3202.

76. Richards F.M. The interpretation of protein structures: Total volume, group volume distributions and packing density / Richards F.M. // Journal of Molecular Biology. -1974. - V. 82, No 1. - P. 1-14.

77. Soyer A. Voronoi Tessellation Reveals the Condensed Matter Character of Folded Proteins / Soyer A., Chomilier J., Mornon J.-P., Jullien R., Sadoc J.-F. // Physical Review Lett. – 2000. – V. 85, № 16. – P. 3532–3535.

Carugo O. Packing topology in crystals of proteins and small molecules: a comparison / Carugo O., Blatova O.A., Medrish E.O., Blatov V.A., Proserpio D.M. // Scientific Reports. – 2017. – V. 7, № 1. – P. 13209.

Prokaeva M.A. On methods to determine the surface areas of molecules /
Prokaeva M.A., Baburin I.A., Serezhkin V.N. // Journal of Structural Chemistry. –
2009. – V. 50, № 5. – P. 867–872.

80. Retureau R. Structural Explorations of NCp7–Nucleic Acid Complexes
Give Keys to Decipher the Binding Process / Retureau R., Oguey C., Mauffret O.,
Hartmann B. // Journal of Molecular Biology. – 2019. – V. 431, № 10. – P. 1966–
1980.

81. Serezhkin V.N. Voronoi–Dirichlet tesselation as a tool for investigation of polymorphism in molecular crystals with  $C_wH_xN_yO_z$  composition and photochromic properties / Serezhkin V.N., Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V. // Acta Crystallographica Section B. – 2012. – V. 68, No 3. – P. 305–312.

82. Serezhkin V.N. ROY: Using the Method of Molecular Voronoi–Dirichlet Polyhedra to Examine the Fine Features of Conformational Polymorphism / Serezhkin V.N., Yu L., Savchenkov A.V. // Crystal Growth & Design. – 2022. – V. 22, № 11. – P. 6717–6725.

83. Serezhkin V.N. Application of the Method of Molecular Voronoi–Dirichlet
Polyhedra for Analysis of Noncovalent Interactions in Aripiprazole Polymorphs /
Serezhkin V.N., Savchenkov A.V. // Crystal Growth & Design. – 2020. – V. 20, №
3. – P. 1997–2003.

84. Serezhkin V.N. Application of the Method of Molecular Voronoi–Dirichlet Polyhedra for Analysis of Noncovalent Interactions in Crystal Structures of Flufenamic Acid–The Current Record-Holder of the Number of Structurally Studied Polymorphs / Serezhkin V.N., Savchenkov A.V. // Crystal Growth & Design. – 2015. – V. 15, № 6. – P. 2878–2882.

85. Hirshfeld F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities / Hirshfeld F.L. // Theoretica chimica acta. – 1977. – V. 44, № 2. – P. 129–138.

86. Moss G. Space partitioning and the effects of molecular proximity on electrostatic moments of the crystalline formamide molecule / Moss G., Coppens
P. // Chemical Physics Letters. – 1980. – V. 75, № 2. – P. 298–302.

87. Spackman M.A. A novel definition of a molecule in a crystal / Spackman
M.A., Byrom P.G. // Chemical Physics Letters. – 1997. – V. 267, № 3. – P. 215–
220.

88. Whitten A.E. Dipole and quadrupole moments of molecules in crystals: A novel approach based on integration over Hirshfeld surfaces / Whitten A.E.,
Radford C.J., McKinnon J.J., Spackman M.A. // Journal of Chemical Physics. –
2006. – V. 124, № 7. – P. 074106.

89. Pendás A.M. Hirshfeld surfaces as approximations to interatomic surfaces /
Pendás A.M., Luaña V., Pueyo L., Francisco E., Mori-Sánchez P. // Journal of
Chemical Physics. – 2002. – V. 117, № 3. – P. 1017–1023.

90. McKinnon J.J. Hirshfeld Surfaces: A New Tool for Visualising and
Exploring Molecular Crystals / McKinnon J.J., Mitchell A.S., Spackman M.A. //
Chemistry - A European Journal . – 1998. – V. 4, № 11. – P. 2136–2141.

91. Bojarska J. A Proline-Based Tectons and Supramolecular Synthons for
Drug Design 2.0: A Case Study of ACEI / Bojarska J., Remko M., Breza M.,
Madura I., Fruziński A., Wolf W.M. // Pharmaceuticals. – 2020. – V. 13, № 11. –
P. 338.

92. Zhu L.-L. Ligand Control of Room-Temperature Phosphorescence
Violating Kasha's Rule in Hybrid Organic–Inorganic Metal Halides / Zhu L.-L.,
Huang Y.-E., Gong L.-K., Huang X.-Y., Qi X.-H., Wu X.-H., Du K.-Z. //
Chemistry of Materials. – 2020. – V. 32, № 4. – P. 1454–1460.

93. Wilson C.J.G. Behavior of Occupied and Void Space in Molecular Crystal Structures at High Pressure / Wilson C.J.G., Cervenka T., Wood P.A., Parsons S. // Crystal Growth & Design. – 2022. – V. 22, № 4. – P. 2328–2341.

94. Lee J.J. Molecular Imprisonment: Host Response to Guest Location,
Orientation, and Dynamics in Clathrates of Dianin's Compound / Lee J.J., Sobolev
A.N., Turner M.J., Fuller R.O., Iversen B.B., Koutsantonis G.A., Spackman M.A.
// Crystal Growth & Design. – 2014. – V. 14, № 3. – P. 1296–1306.

95. Jelsch C. The enrichment ratio of atomic contacts in crystals, an indicator derived from the Hirshfeld surface analysis / Jelsch C., Ejsmont K., Huder L. // IUCrJ. –2014. – V. 1, № 2. – P. 119–128.

96. Jelsch C. Likelihood of atom–atom contacts in crystal structures of halogenated organic compounds / Jelsch C., Soudani S., Ben Nasr C. // IUCrJ. – 2015. – V. 2, № 3. – P. 327–340.

97. Jelsch C. Atom interaction propensities of oxygenated chemical functions in crystal packings / Jelsch C., Bisseyou Y.B.M. // IUCrJ. – 2017. – V. 4, № 2. – P. 158–174.

98. Cole J.C. Intermolecular Interactions of Organic Fluorine Seen in
Perspective / Cole J.C., Taylor R. // Crystal Growth & Design. – 2022. – V. 22, №
2. – P. 1352–1364.

99. Spackman M.A. Hirshfeld surface analysis / Spackman M.A., Jayatilaka D.
// CrystEngComm. –2009. – V. 11, № 1. – P. 19–32.

100. Skovsen I. Synthesis, Crystal Structure, Atomic Hirshfeld Surfaces, and Physical Properties of Hexagonal CeMnNi<sub>4</sub> / Skovsen I., Christensen M., Clausen H.F., Overgaard J., Stiewe C., Desgupta T., Mueller E., Spackman M.A., Iversen B.B. // Inorganic Chemistry. -2010. - V. 49, No 20. - P. 9343-9349.

101. Kastbjerg S. Multi-temperature Synchrotron Powder X-ray Diffraction
Study and Hirshfeld Surface Analysis of Chemical Bonding in the Thermoelectric
Zintl Phase Yb<sub>14</sub>MnSb<sub>11</sub> / Kastbjerg S., Uvarov C.A., Kauzlarich S.M., Nishibori
E., Spackman M.A., Iversen B.B. // Chemistry of Materials. – 2011. – V. 23, №
16. – P. 3723–3730.

102. Bennour I. New perovskite  $Ba_{0.7}La_{0.3}Ti_{0.55}Fe_{0.45}O_{3-\delta}$  prepared by citric solgel method: From structure to physical properties / Bennour I., Mohamed M., Kabadou A., Abdelmouleh M. // Journal of Molecular Structure. – 2020. – V. 1217. – P. 128347.

103. Kastbjerg S. Crystal structure and chemical bonding of the intermetallic
Zintl phase Yb<sub>11</sub>AlSb<sub>9</sub> / Kastbjerg S., Uvarov C.A., Kauzlarich S.M., Chen Y.-S.,
Nishibori E., Spackman M.A., Iversen B.B. // Dalton Transactions. – 2012. – V.
41, № 34. – P. 10347–10353.

104. Vologzhanina A.V. Theoretical QTAIM, ELI-D, and Hirshfeld Surface Analysis of the Cu–(H)B Interaction in  $[Cu_2(bipy)_2B_{10}H_{10}] / Vologzhanina A.V.,$ Korlyukov A.A., Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Journal of Physical Chemistry. A. – 2013. – V. 117, № 49. – P. 13138–13150. 105. Avdeeva V.V. Silver(I) and Copper(I) Complexation with Decachloro-Closo-Decaborate Anion / Avdeeva V.V., Buzanov G.A., Malinina E.A., Kuznetsov N.T., Vologzhanina A.V. // Crystals. – 2020. – V. 10, № 5. – P. 389. 106. Malinina E.A. Structures, magnetic properties, and EPR studies of tetranuclear copper(II) complexes  $[Cu_4(OH)_4L_4]^{4+}$  (L = bpa, bipy) stabilized by anions containing decahydro-closo-decaborate anion / Malinina E.A., Vologzhanina A.V., Avdeeva V.V., Goeva L.V., Efimov N.N., Ugolkova E.A., Minin V.V., Kuznetsov N.T. // Polyhedron. – 2020. – V. 183. – P. 114540. Savchenkov A.V. Trinuclear  $\{Sr[UO_2L_3]_2(H_2O)_4\}$  and pentanuclear 107.  ${Sr[UO_2L_3]_4}^{2-}$  uranyl monocarboxylate complexes (L-acetate or n-butyrate ion) / Savchenkov A.V., Klepov V.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. // CrystEngComm. – 2014. – V. 17, № 4. – P. 740–746. 108. Kalaj M. Syntheses, Structures, and Comparisons of Heterometallic Uranyl Iodobenzoates with Monovalent Cations / Kalaj M., Carter K.P., Savchenkov A.V., Pyrch M.M., Cahill C.L. // Inorganic Chemistry. - 2017. - V. 56, № 15. - P. 9156-9168.

109. Tranchemontagne D.J. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks / Tranchemontagne D.J., Mendoza-Cortés

J.L., O'Keeffe M., Yaghi O.M. // Chemical Society Reviews. – 2009. – V. 38, № 5. – P. 1257–1283.

110. Turner M.J. Visualisation and characterisation of voids in crystalline materials / Turner M.J., McKinnon J.J., Jayatilaka D., Spackman M.A. //
CrystEngComm. – 2011. – V. 13, № 6. – P. 1804–1813.

111. Birgisson S. Exploration of Phase Compositions, Crystal Structures, and Electrochemical Properties of  $Na_xFe_yMn_{1-y}O_2$  Sodium Ion Battery Materials / Birgisson S., Christiansen T.L., Iversen B.B. // Chemistry of Materials. – 2018. – V. 30, No 19. – P. 6636–6645.

112. Eikeland E. Alkali Metal Ion Templated Transition Metal Formate
Framework Materials: Synthesis, Crystal Structures, Ion Migration, and
Magnetism / Eikeland E., Lock N., Filsø M., Stingaciu M., Shen Y., Overgaard J.,
Iversen B.B. // Inorganic Chemistry. – 2014. – V. 53, № 19. – P. 10178–10188.

113. Dye J.L. Cavities and Channels in Electrides / Dye J.L., Wagner M.J.,
Overney G., Huang R.H., Nagy T.F., Tománek D. // Journal of the American
Chemical Society. – 1996. – V. 118, № 31. – P. 7329–7336.

114. Zhang G. A Permanent Mesoporous Organic Cage with an Exceptionally High Surface Area / Zhang G., Presly O., White F., Oppel I.M., Mastalerz M. // Angewandte Chemie - International Edition. -2014. - V. 53, No 6. -P. 1516-1520.

115. Chen T.-H. Thermally robust and porous noncovalent organic framework with high affinity for fluorocarbons and CFCs / Chen T.-H., Popov I., Kaveevivitchai W., Chuang Y.-C., Chen Y.-S., Daugulis O., Jacobson A.J., Miljanić O.Š. // Nature Communications. – 2014. – V. 5, № 1. – P. 5131.
116. Wagner P. Chiral Self-sorting of Giant Cubic [8+12] Salicylimine Cage Compounds / Wagner P., Rominger F., Zhang W.-S., Gross J.H., Elbert S.M., Schröder R.R., Mastalerz M. // Angewandte Chemie. – 2021. – V. 133, № 16. – P. 8978–8986.

117. Kohl B. Crystal Structures of a Molecule Designed Not To Pack Tightly /
Kohl B., Rominger F., Mastalerz M. // Chemistry - A European Journal. – 2015. –
V. 21, № 48. – P. 17308–17313.

118. Valverde-Muñoz F.J. Discrimination between two memory channels by molecular alloying in a doubly bistable spin crossover material / Valverde-Muñoz F.J., Seredyuk M., Meneses-Sánchez M., Muñoz M.C., Bartual-Murgui C., Real J.A. // Chemical Science. – 2019. – V. 10, № 13. – P. 3807–3816.

119. Shishkin O.V. Supramolecular architecture of crystals of fused
hydrocarbons based on topology of intermolecular interactions / Shishkin O.V.,
Dyakonenko V.V., Maleev A.V. // CrystEngComm. – 2012. – V. 14, № 5. – P.
1795–1804.

120. Turner M.J. Accurate and Efficient Model Energies for Exploring
Intermolecular Interactions in Molecular Crystals / Turner M.J., Grabowsky S.,
Jayatilaka D., Spackman M.A. // Journal of Physical Chemistry. Lett. – 2014. – V.
5, № 24. – P. 4249–4255.

121. Turner M.J. Energy frameworks: insights into interaction anisotropy and the mechanical properties of molecular crystals / Turner M.J., Thomas S.P., Shi M.W., Jayatilaka D., Spackman M.A. // Chemical Communications. – 2015. – V. 51, № 18. – P. 3735–3738.

122. Mackenzie C.F. CrystalExplorer model energies and energy frameworks: extension to metal coordination compounds, organic salts, solvates and open-shell systems / Mackenzie C.F., Spackman P.R., Jayatilaka D., Spackman M.A. // IUCrJ. – 2017. – V. 4, № 5. – P. 575–587.

Mondal A. Metal-like Ductility in Organic Plastic Crystals: Role of
Molecular Shape and Dihydrogen Bonding Interactions in Aminoboranes / Mondal
A., Bhattacharya B., Das S., Bhunia S., Chowdhury R., Dey S., Reddy C.M. //
Angewandte Chemie - International Edition. – 2020. – V. 59, № 27. – P. 10971–
10980.

124. Wang C. Identifying Slip Planes in Organic Polymorphs by Combined
Energy Framework Calculations and Topology Analysis / Wang C., Sun C.C. //
Crystal Growth & Design. – 2018. – V. 18, № 3. – P. 1909–1916.

125. Raju K.B. Rationalizing Distinct Mechanical Properties of Three Polymorphs of a Drug Adduct by Nanoindentation and Energy Frameworks Analysis: Role of Slip Layer Topology and Weak Interactions / Raju K.B., Ranjan S., Vishnu V.S., Bhattacharya M., Bhattacharya B., Mukhopadhyay A.K., Reddy

C.M. // Crystal Growth & Design. – 2018. – V. 18, № 7. – P. 3927–3937.

126. Gao L. Polymorph induced diversity of photomechanical motions of molecular crystals / Gao L., Hao Y., Zhang X., Huang X., Wang T., Hao H. // CrystEngComm. – 2020. – V. 22, № 19. – P. 3279–3286.

127. Torubaev Y.V. Halogen vs. ionic bonding: an unusual isomorphism between the neutral  $(C_5Me_5)_2Fe/C_2I_2$  cocrystal and ionic  $[(C_5Me_5)_2Fe]Br_3$  crystal / Torubaev Y.V., Skabitsky I.V., Saratov G.A., Barzilovich P.Yu. // Mendeleev Communications. -2021. - V. 31,  $N_2 1. - P. 58-61$ .

128. Thomas S.P. Organic alloys of room temperature liquids thiophenol and selenophenol / Thomas S.P., Sathishkumar R., Row T.N.G. // Chemical Communications. – 2015. – V. 51, № 75. – P. 14255–14258.

129. Dey D. Energy frameworks and a topological analysis of the supramolecular features in in situ cryocrystallized liquids: tuning the weak interaction landscape via fluorination / Dey D., Bhandary S., Thomas S.P., Spackman M.A., Chopra D. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – V.
18, № 46. – P. 31811–31820.

130. Torubaev Y.V. The structural landscape of ferrocenyl polychalcogenides /
Torubaev Y.V., Skabitsky I.V., Raghuvanshi A. // Journal of Organometallic
Chemistry. – 2021. – V. 951. – P. 122006.

131. Torubaev Y.V. Structure-defining interactions in the salt cocrystals of  $[(Me_5C_5)_2Fe]^+I_3^--XC_6H_4OH (X = Cl, I)$ : weak noncovalent vs. strong ionic bonding / Torubaev Y.V., Skabitsky I.V., Lyssenko K.A. // Mendeleev Communications. – 2020. – V. 30, No 5. – P. 580–582.

132. Jia L. Insights into Intermolecular Interactions of Spironolactone Solvates /
Jia L., Zhang S., Yang W., Bao Y., Hou B., Zhou L., Yin Q. // Crystal Growth &
Design. –2021. – V. 21, № 7. – P. 3677–3688.

133. Perdew J.P. Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas / Perdew J.P., Wang Y. // Physical Review B. –
1992. – V. 46, № 20. – P. 12947–12954.

134. Perdew J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / Perdew
J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Physical Review Letters. – 1996. – V. 77, № 18. –
P. 3865–3868.

135. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / Becke A.D. // Journal of Chemical Physics. – 1993. – V. 98, № 7. – P. 5648–5652.

136. Slater J.C. Wave Functions in a Periodic Potential / Slater J.C. // Physical Review – 1937. – V. 51, № 10. – P. 846–851.

137. Корлюков А.А. Исследование строения кристаллов органических и элементоорганических соединений с помощью современных квантовохимических расчетов в рамках теории функционала плотности / Корлюков А.А., Антипин М.Ю. // Успехи Химии. – 2012. – V. 81, № 2. – Р. 105–129.

138. Clementi E. Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions: Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms,  $Z \le 54$  / Clementi E., Roetti C. // Atomic Data and Nuclear Data Tables. – 1974. – V. 14, No 3. – P. 177–478.

139. Su Z. Relativistic X-ray elastic scattering factors for neutral atoms Z = 1-54 from multiconfiguration Dirac–Fock wavefunctions in the 0–12Å–1 sin, $\theta/\lambda$  range, and six-Gaussian analytical expressions in the 0–6Å–1 range. Erratum / Su Z., Coppens P. // Acta Crystallographica Section A. – 1998. – V. 54, No 3. – P. 357–357.

140. Madsen A.Ø. SHADE web server for estimation of hydrogen anisotropic displacement parameters / Madsen A.Ø. // Journal of Applied Crystallography. –
2006. – V. 39, № 5. – P. 757–758.

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

142. Lecomte C. Ultra-high-resolution X-ray structure of proteins / Lecomte C., Guillot B., Muzet N., Pichon-Pesme V., Jelsch C. // Cellular and Molecular Life Sciences. -2004. - V. 61, No 7. - P. 774-782.

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

144. Dittrich B. The generalized invariom database (GID) / Dittrich B., Hübschle
C.B., Pröpper K., Dietrich F., Stolper T., Holstein J. // Acta Crystallographica
Section B. – 2013. – V. 69, № 2. – P. 91–104.

145. Dittrich B. Novel Approaches to the Experimental Charge Density of
Vitamin B12 / Dittrich B., Koritsanszky T., Volkov A., Mebs S., Luger P. //
Angewandte Chemie - International Edition. – 2007. – V. 46, № 16. – P. 2935–
2938.

146. Nelyubina Y.V. Transferable Aspherical Atom Modeling of Electron
Density in Highly Symmetric Crystals: A Case Study of Alkali-Metal Nitrates /
Nelyubina Y.V., Korlyukov A.A., Lyssenko K.A., Fedyanin I.V. // Inorganic
Chemistry. – 2017. – V. 56, № 8. – P. 4688–4696.

147. Capelli S.C. Hirshfeld atom refinement / Capelli S.C., Bürgi H.-B., Dittrich
B., Grabowsky S., Jayatilaka D. // IUCrJ. – 2014. – V. 1, № 5. – P. 361–379.

148. Kleemiss F. Accurate crystal structures and chemical properties from

NoSpherA2 / Kleemiss F., Dolomanov O.V., Bodensteiner M., Peyerimhoff N.,

Midgley L., Bourhis L.J., Genoni A., Malaspina L.A., Jayatilaka D., Spencer J.L.,

White F., Grundkötter-Stock B., Steinhauer S., Lentz D., Puschmann H.,

Grabowsky S. // Chemical Science. – 2021. – V. 12, № 5. – P. 1675–1692.

149. Vologzhanina A.V. Electronic Structure of Cesium Butyratouranylate(VI) as Derived from DFT-assisted Powder X-ray Diffraction Data / Vologzhanina A.V., Savchenkov A.V., Dmitrienko A.O., Korlyukov A.A., Bushmarinov I.S., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – V. 118, № 41. – P. 9745–9752.

150. Сережкин В.Н. Метод пересекающихся сфер для определения координационного числа атомов в структуре кристаллов / Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // Журнал неоргической химии. – 1997. – V. 42, № 12. – Р. 2036–2077.

151. Blatova O.A. Analysis of Lanthanide p Complexes in Terms of Voronoi– Dirichlet Polyhedra / Blatova O.A., Blatov V.A., Serezhkin V.N. // Russian
Journal of Coordination Chemistry. – 2000. – V. 26, № 12. – P. 847–856.

152. Lyssenko K.A. A comparative study of a mixed-ligand copper(II) complex by the theory of atoms in molecules and the Voronoi tessellation / Lyssenko K.A., Vologzhanina A.V., Torubaev Y.V., Nelyubina Y.V. // Mendeleev Communications.  $-2014. - V. 24, N_{\rm O} 4. - P. 216-218.$ 

153. Vologzhanina A.V. Combined analysis of chemical bonding in a Cu<sup>II</sup> dimer using QTAIM, Voronoi tessellation and Hirshfeld surface approaches /
Vologzhanina A.V., Kats S.V., Penkova L.V., Pavlenko V.A., Efimov N.N., Minin

V.V., Eremenko I.L. // Acta Crystallographica Section B. – 2015. – V. 71, № 5. – P. 543–554.

154. Вологжанина А.В. Исследование межмолекулярных взаимодействий в кристаллах фоточувствительных координационных соединений цинка(II) / Вологжанина А.В., Зорина-Тихонова Е.Н., Чистяков А.С., Сидоров А.А., Корлюков А.А., Еременко И.Л. // Координационная химия. – 2018. – V. 44, № 6. – Р. 371–375.

155. Вологжанина А.В. Межатомные взаимодействия в кристалле (C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>)[Mo(CN)<sub>8</sub>]: сравнение двух методологий / Вологжанина А.В., Лысенко К.А. // Известия Академии Наук - Серия химичическая. – 2013. – № 8. – Р. 1786–1792.

156. Korlyukov A.A. Under-standing the structure of salicyl hydrazone metallocomplexes: crystal structure, AIM and Hirshfeld surface analysis of trichloro-(N-salicylidenebenzoylhydrazi-nato-N,O,O')-tin(IV) / Korlyukov A.A., Shmatkova N.V., Seifullina I.I., Vologzhanina A.V. // Structural Chemistry. – 2016. – V. 27, № 1. – P. 25–36.

157. Gatti C. Chemical bonding in crystals: new directions / Gatti C. //
Zeitschrift fur Kristallographie - Crystalline Materials. – 2005. – V. 220, № 5–6. –
P. 399–457.

158. Espinosa E. From weak to strong interac-tions: A comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X–H···F–Y systems / Espinosa E., Alkorta I., Elguero J., Molins E. // Journal of Chemical Physics. – 2002. – V. 117, № 12. – P. 5529–5542.

159. Zhurov V.V. Characterization of Bonding in Cesium Uranyl Chloride:
Topological Analysis of the Experimental Charge Density / Zhurov V.V., Zhurova
E.A., Stash A.I., Pinkerton A.A. // Journal of Physical Chemistry. A. – 2011. – V.
115, № 45. – P. 13016–13023.

160. Бондарева Н.А. Синтез, строение и распределение электронной плотности в кристаллах К<sub>2</sub>(L-Trp)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O) (HTrp = триптофан) / Бондарева Н.А., Пурыгин П.П., Зарубин Ю.П., Дороватовский П.В., Корлюков А.А., Вологжанина А.В. // Координационная химия. – 2023. – V. 49, № 5. – Р. 269–277.

161. Palermo G. Frontiers of metal-coordinating drug design / Palermo G.,
Spinello A., Saha A., Magistrato A. // Expert Opinion on Drug Discovery. – 2021.
– V. 16, № 5. – P. 497–511.

162. Palermo G. Fighting Cancer with Transition Metal Complexes: From Naked DNA to Protein and Chromatin Targeting Strategies / Palermo G., Magistrato A., Riedel T., von Erlach T., Davey C.A., Dyson P.J., Rothlisberger U. // ChemMedChem. – 2016. – V. 11, № 12. – P. 1199–1210.

163. Bader R.F.W. Atoms in molecules / Bader R.F.W. // Accounts of Chemical Research. – 1985. – V. 18, № 1. – P. 9–15.

164. Farrugia L.J. The QTAIM Approach to Chemical Bonding Between Transition Metals and Carbocyclic Rings: A Combined Experimental and Theoretical Study of  $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_3$ ,  $(\eta^6-C_6H_6)Cr(CO)_3$ , and  $(E)-\{(\eta^5-C_5H_4)CF=CF(\eta^5-C_5H_4)\}(\eta_5-C_5H_5)_2Fe_2$  / Farrugia L.J., Evans C., Lentz D., Roemer M. // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – V. 131, No 3. – P. 1251–1268.

165. Mebs S. Hapticity Uncovered: Real-Space Bonding Indicators for
Zincocene Chemistry / Mebs S., Chilleck M.A., Grabowsky S., Braun T. //
Chemistry - A European Journal . – 2012. – V. 18, № 37. – P. 11647–11661.
166. Firme C.L. Topological study of bis(cyclopentadienyl) titanium and bent
titanocenes / Firme C.L., Pontes D. de L., Antunes O.A.C. // Chemical Physics
Letters. – 2010. – V. 499, № 4. – P. 193–198.

167. Sparkes H.A. [Rh(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)(PPh<sub>3</sub>)Cl]: an experimental charge-density study / Sparkes H.A., Brayshaw S.K., Weller A.S., Howard J.A.K. // Acta Crystallographica Section B. -2008. - V. 64, No 5. - P. 550-557.

168. Overgaard J. Experimental and Theoretical Charge Density Study of
Chemical Bonding in a Co Dimer Complex / Overgaard J., Clausen H.F., Platts
J.A., Iversen B.B. // Journal of the American Chemical Society. – 2008. – V. 130,
№ 12. – P. 3834–3843.

169. Mebs S. Charge Transfer via the Dative N–B Bond and Dihydrogen Contacts. Experimental and Theoretical Electron Density Studies of Four

Deltahedral Boranes / Mebs S., Kalinowski R., Grabowsky S., Förster D.,

Kickbusch R., Justus E., Morgenroth W., Paulmann C., Luger P., Gabel D., Lentz

D. // Journal of Physical Chemistry A. –2011. – V. 115, № 8. – P. 1385–1395.

170. Jemmis E.D. Closo-Boranes, -Carboranes, and -Silaboranes: A

Topographical Study Using Electron Density and Molecular Electrostatic Potential

/ Jemmis E.D., Subramanian G., Srivastava I.H., Gadre S.R. // Journal of Physical

Chemistry. - 1994. - V. 98, № 26. - P. 6445-6451.

171. Kononova E.G. Vibrational Spectrum and Electronic Structure of the  $[B_{11}H_{11}]^{2-}$  Dianion / Kononova E.G., Leites L.A., Bukalov S.S., Pisareva I.V.,

Chizhevsky I.T., Kennedy J.D., Bould J. // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2007. – V. 2007, № 31. – P. 4911–4918.

172. Förster D. Electron Density and Bonding in Borates: An Experimental Study of Tetrabutylammonium Heptahydridohexaborate,  $[(C_4H_9)_4N][B_6H_7]/$ Förster D., Scheins S., Luger P., Lentz D., Preetz W. // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2007. – V. 2007, No 20. – P. 3169–3172.

173. Smol'yakov A.F. Studies of Multicenter and Intermolecular Dihydrogen B-

H····H–C Bonding in [4,8,8'-exo-PPh3Cu-4,8,8'-(μ-H)<sub>3</sub>-commo-3,3'-Co(1,2-

C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>)(1',2'-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)] / Smol'yakov A.F., Korlyukov A.A., Dolgushin F.M.,

Balagurova E.V., Chizhevsky I.T., Vologzhanina A.V. // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2015. – V. 2015, № 36. – P. 5847–5855.

174. Glukhov I.V. Carboranes: chemical concepts derived from the AIM study of the experimental and theoretical electron density distribution functions / Glukhov
I.V., Lyssenko K.A., Korlyukov A.A., Antipin M.Y. // Faraday Discussions. –
2007. – V. 135. – P. 203–215.

175. Lyssenko K.A. Estimation of the Barrier to Rotation of Benzene in the  $(\eta^6 - C_6H_6)_2$ Cr Lyssenko K.A., Korlyukov A.A., Golovanov D.G., Ketkov S.Yu., Antipin M.Yu. // Journal of Physical Chemistry A. – 2006. – V. 110, No 20. – P. 6545–6551.

176. Alekseev L.S. An unexpected cluster opening upon the formation of electronically unsaturated  $\eta^3$ -(cyclooctenyl)metallacarboranes of rhodium(III) and iridium(III) with sterically reduced [(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>]<sup>2-</sup> ligand / Alekseev L.S., Safronov A.V., Dolgushin F.M., Korlyukov A.A., Godovikov I.A., Chizhevsky I.T. // Journal of Organometallic Chemistry. – 2009. – V. 694, Nº 11. – P. 1727–1735.

177. Holladay A. Generalized relations between d -orbital occupancies of transition-metal atoms and electron-density multipole population parameters from X-ray diffraction data / Holladay A., Leung P., Coppens P. // Acta Crystallographica Section A. – 1983. – V. 39,  $N_{2}$  3. – P. 377–387.

178. Antipin M.Y. Electron density distribution in the vanadocene crystal on the basis of X-ray diffraction data at 108 K / Antipin M.Y., Lyssenko K.A., Boese R. // Journal of Organometallic Chemistry. – 1996. – V. 508, No 1–2. – P. 259–262. 179. Lyssenko K.A. Electron density distribution in vanadocene  $(\eta^5-C_5H_5)_2V$  and mixed metallocenes  $(\eta^5-C_5H_5)M(\eta^5-C_7H_7)$  (M = Ti, V, or Cr) and  $(\eta^5-C_5H_5)Ti(\eta^8-C_8H_8)$ . Effect of the nature of the cyclic ligand on the character of the M-(pi-ligand) bond / Lyssenko K.A., Antipin M.Y., Ketkov S.Y. // Russian Chemical Bulletin. – 2001. – V. 50, No 1. – P. 130–141.

180. Borissova A.O. Crucial role of RuH interactions in the crystal packing of ruthenocene and its derivatives / Borissova A.O., Antipin M.Y., Perekalin D.S., Lyssenko K.A. // CrystEngComm. -2008. - V. 10, No 7. - P. 827-832.

181. Bühl M. Computational Study of Structures and Properties of

Metallaboranes: Cobalt Bis(dicarbollide) / Bühl M., Hnyk D., Macháček J. //

Chemistry - A European Journal . – 2005. – V. 11, № 14. – P. 4109–4120.

182. Overgaard J. Experimental and theoretical charge-density study of a

tetranuclear cobalt carbonyl complex / Overgaard J., Platts J.A., Iversen B.B. //

Acta Crystallographica Section B. – 2009. – V. 65, № 6. – P. 715–723.

183. Mebs S. Fundamental Relation between Molecular Geometry and Real-Space Topology. Combined AIM, ELI-D, and ASF Analysis of Hapticities and Intramolecular Hydrogen–Hydrogen Bonds in Zincocene-Related Compounds / Mebs S., Chilleck M.A., Meindl K., Hübschle C.B. // Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – V. 118, № 24. – P. 4351–4362.

184. Drozdova V.V. Coordination isomerism in complexes of IB group metals with the closo-decaborate anion  $B_{10}H_{10}^{2-}$  and triphenylphosphine / Drozdova V.V., Malinina E.A., Polyakova I.N., Kuznetsov N.T. // Doklady Chemistry. – 2008. – V. 418. – P. 30–33.

185. Keith T.A. Structural homeomorphism between the electron density and the virial field / Keith T.A., Bader R.F.W., Aray Y. // International Journal of Quantum Chemistry. – 1996. – V. 57, № 2. – P. 183–198.

186. Korlyukov A.A. Bis(µ<sub>2</sub>-2-(dimethylamino)ethoxo-N,O,O)-di(phenolato-O)ditin(II): a high-resolution single-crystal X-ray diffraction and quantum chemical study / Korlyukov A.A., Khrustalev V.N., Vologzhanina A.V., Lyssenko K.A., Nechaev M.S., Antipin M.Y. // Acta Crystallographica Section B. – 2011. – V. 67, № 4. – P. 315–323.

187. Silvi B. Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions / Silvi B., Savin A. // Nature. – 1994. – V. 371, № 6499. – P. 683–686.

188. Vologzhanina A.V. Special features of intermolecular bonding A····D (A = Si, Ge and D = nucleophile) in crystal structures / Vologzhanina A.V., Korlyukov A.A., Antipin M.Y. // Acta Crystallographica Section B. -2008. - V. 64, No 4. - P. 448–455.

189. Kravchenko E.A. Secondary interactions in decachloro-closo-decaborates  $R_2[B_{10}Cl_{10}]$  (R = Et<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>, Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>, and [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>): <sup>35</sup>Cl NQR, PW-DFT, and X-ray studies / Kravchenko E.A., Gippius A.A., Korlyukov A.A., Vologzhanina A.V., Avdeeva V.V., Malinina E.A., Ulitin E.O., Kuznetsov N.T. // Inorganica Chimica Acta. – 2016. – V. 447. – P. 22–31.

190. Mahon M.F. Investigation of the factors favouring solid state [2+2] cycloaddition reactions; the [2+2] cycloaddition reaction of coumarin-3-carboxylic acid / Mahon M.F., Raithby P.R., Sparkes H.A. // CrystEngComm. – 2008. – V. 10,  $N_{2}$  5. – P. 573–576.

191. Vologzhanina A.V. Solid-State Photoinitiated Cycloaddition Reaction of
4,4'-(Ethene-1,2-diyl)bis(pyridinium) Dinitrate: Charge-Density Perspective on
Initial Stage of the Reaction / Vologzhanina A.V., Aleshin D.Y., Volodin A.D.,
Savchenkov A.V., Ushakov I.E., Korlyukov A.A. // Crystals. – 2019. – V. 9, № 12.
– P. 613.

Howard J.A.K. Trans-cinnamic acid and coumarin-3-carboxylic acid:
experimental charge-density studies to shed light on [2 + 2] cycloaddition reactions
/ Howard J.A.K., Mahon M.F., Raithby P.R., Sparkes H.A. // Acta
Crystallographica Section B. – 2009. – V. 65, № 2. – P. 230–237.

193. Berman H.M. The Protein Data Bank / Berman H.M., Westbrook J., Feng
Z., Gilliland G., Bhat T.N., Weissig H., Shindyalov I.N., Bourne P.E. // Nucleic
Acids Research. – 2000. – V. 28, № 1. – P. 235–242.

194. Dittrich B. Introduction and validation of an invariom database for amino-acid, peptide and protein molecules / Dittrich B., Hübschle C.B., Luger P.,
Spackman M.A. // Acta Crystallographica Section D. – 2006. – V. 62, № 11. – P.
1325–1335.

195. Dittrich B. The invariom model and its application: refinement of d,l-serine at different temperatures and resolution / Dittrich B., Hübschle C.B.,

Messerschmidt M., Kalinowski R., Girnt D., Luger P. // Acta Crystallographica Section A. – 2005. – V. 61, № 3. – P. 314–320.

196. Dittrich B. Invariom modeling of disordered structures: case studies on a dipeptide, an amino acid, and cefaclor, a cephalosporin antibiotic / Dittrich B., Schürmann C., Hübschle C.B // Zeitschrift fur Kristallographie - Crystalline Materials. – 2016. – V. 231, № 12. – P. 725–736.

197. Devi R.N. Testing the ability of rhodanine and 2, 4-thiazolidinedione to interact with the human pancreatic alpha-amylase: electron-density descriptors complement molecular docking, QM, and QM/MM dynamics calculations / Devi R.N., Khrenova M.G., Israel S., Anzline C., Astakhov A.A., Tsirelson V.G. // Journal of Molecular Modeling. -2017. - V. 23, No 9. - P. 252.

198. Khrenova M.G. The QM/MM-QTAIM approach reveals the nature of the different reactivity of cephalosporins in the active site of L1 metallo- $\beta$ -lactamase / Khrenova M.G., Krivitskaya A.V., Tsirelson V.G. // New Journal of Chemistry. – 2019. – V. 43, No 19. – P. 7329–7338.

199. Levina E.O. Predicting the Activity of Boronate Inhibitors Against Metallo- $\beta$ -lactamase Enzymes / Levina E.O., Khrenova M.G., Tsirelson V.G. // Supercomputing Frontiers and Innovations. – 2022. – V. 9, No 2. – P. 14–32.

200. Korlyukov A.A. Ligand-Receptor Interactions of Lamivudine: A View from Charge Density Study and QM/MM Calculations / Korlyukov A.A., Stash A.I.,

Romanenko A.R., Trzybiński D., Woźniak K., Vologzhanina A.V. // Biomedicines. – 2023. – V. 11, № 3. – P. 743.

201. Fidanza N.G. A search for C–H···O type hydrogen bonds in Lamivudine
(3TC). An exploratory conformational and electronic analysis / Fidanza N.G.,
Suvire F.D., Sosa G.L., Lobayan R.M., Enriz R.D., Peruchena N.M. // Journal of
Molecular Structure. THEOCHEM. – 2001. – V. 543, № 1. – P. 185–193.
202. Desiraju G.R. Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations
2013) / Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L., Legon A.C., Marquardt R., Metrangolo P.,
Politzer P., Resnati G., Rissanen K. // Pure and Applied Chemistry. – 2013. – V.

85, № 8. – P. 1711–1713.

203. Vologzhanina A.V. Peculiarities of Br…Br bonding in crystal structures of polybromides and bromine solvates / Vologzhanina A.V., Buikin P.A., Korlyukov A.A. // CrystEngComm. – 2020. – V. 22, № 43. – P. 7361–7370.

204. Balmohammadi Y. Existence of untypical halogen-involving interactions in crystal packings: a statistical and first-principles study / Balmohammadi Y., Khavasi H.R., Naghavi S.S. // CrystEngComm. – 2020. – V. 21.

205. Gorokh I.D. Polybromides of pyridinium and quinolinium-type cations: Cation-induced structural diversity and theoretical analysis of Br…Br interactions / Gorokh I.D., Adonin S.A., Novikov A.S., Sokolov M.N., Samsonenko D.G., Fedin V.P. // Journal of Molecular Structure. – 2019. – V. 1179. – P. 725–731.

206. Usoltsev A.N. 1D and 2D Polybromotellurates(IV): Structural Studies and Thermal Stability / Usoltsev A.N., Adonin S.A., Abramov P.A., Novikov A.S., Shayapov V.R., Plyusnin P.E., Korolkov I.V., Sokolov M.N., Fedin V.P. // Eur. J. Inorganic Chemistry. – 2018. – V. 2018, № 27. – P. 3264–3269.

207. Adonin S.A. Bromine-rich complexes of bismuth: experimental and theoretical studies / Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S., Samsonenko D.G., Plyusnin P.E., Sokolov M.N., Fedin V.P. // Dalton Transactions. – 2018. – V. 47, № 8. – P. 2683–2689.

208. Adonin S.A. Bromo- and Polybromoantimonates(V): Structural and Theoretical Studies of Hybrid Halogen-Rich Halometalate Frameworks / Adonin S.A., Bondarenko M.A., Abramov P.A., Novikov A.S., Plyusnin P.E., Sokolov
M.N., Fedin V.P. // Chemistry - A European Journal . – 2018. – V. 24, № 40. – P. 10165–10170.

209. Adonin S.A. Halogen bonding-assisted assembly of bromoantimonate(V) and polybromide-bromoantimonate-based frameworks / Adonin S.A., Bondarenko M.A., Novikov A.S., Abramov P.A., Plyusnin P.E., Sokolov M.N., Fedin V.P. // CrystEngComm. – 2019. – V. 21, № 5. – P. 850–856.

210. Sonnenberg K. Formation and Characterization of  $[BrC(NMe_2)_2)][Br_3]$  and  $[BrC(NMe_2)_2)]_2[Br_8]$  in Ionic Liquids / Sonnenberg K., Pröhm P., Steinhauer S., Wiesner A., Müller C., Riedel S. // Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie. – 2017. – V. 643, No 1. – P. 101–105.

211. Kuznetsov M.L. Relationships between Interaction Energy and Electron Density Properties for Homo Halogen Bonds of the  $[(A)_nY-X\cdots X-Z(B)_m]$  Type (X = Cl, Br, I) / Kuznetsov M.L. // Molecules. - 2019. - V. 24, No 15. - P. 2733.

212. Voronova E.D. Theoretical Charge Density Analysis and Nonlinear Optical Properties of Quasi-Planar 1-Aryl(hetaryl)-5-phenylpent-1-en-4-yn-3-ones /

Voronova E.D., Golovanov A.A., Suponitsky K.Yu., Fedyanin I.V., Vologzhanina

A.V. // Crystal Growth & Design. – 2016. – V. 16, № 7. – P. 3859–3868.

213. Голованов А.А. Сопряженные ениноны: получение, свойства и применение в органическом синтезе / Голованов А.А., Один И.С., Злотский С.С. // Успехи Химии. – 2019. – V. 88, № 3. – Р. 280–318.

214. Gavezzotti A. The "sceptical chymist": intermolecular doubts and paradoxes / Gavezzotti A. // CrystEngComm. – 2013. – V. 15, № 20. – P. 4027–4035.

215. Baggioli A. Exploring short intramolecular interactions in alkylaromatic substrates / Baggioli A., Cavallotti C.A., Famulari A. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – V. 18, № 42. – P. 29616–29628.

216. Hey J. Heteroaromaticity approached by charge density investigations and electronic structure calculations / Hey J., Leusser D., Kratzert D., Fliegl H.,

Dieterich J.M., Mata R.A., Stalke D. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – V. 15, № 47. – P. 20600–20610.

217. Arkhipov D.E. Molecular Structures Polymorphism the Role of F...F
Interactions in Crystal Packing of Fluorinated Tosylates / Arkhipov D.E.,
Lyubeshkin A.V., Volodin A.D., Korlyukov A.A. // Crystals. – 2019. – V. 9, № 5.
– P. 242.

218. Vittal J.J. Supramolecular structural transformations involving coordination polymers in the solid state / Vittal J.J. // Coordination Chemistry Reviews. – 2007.
– V. 251, № 13. – P. 1781–1795.

219. Vittal J.J. Engineering solid state structural transformations of metal complexes / Vittal J.J., Quah H.S. // Coordination Chemistry Reviews. – 2017. – V. 342. – P. 1–18.

Huang S.-L. Photodriven single-crystal-to-single-crystal transformation /
Huang S.-L., Hor T.S.A., Jin G.-X. // Coordination Chemistry Reviews. – 2017. –
V. 346. – P. 112–122.

221. Cohen M.D. The Photochemistry of Organic Solids / Cohen M.D. // Angewandte Chemie - International Edition. – 1975. – V. 14, № 6. – P. 386–393.

222. Kaupp G. Photodimerization of Anthracenes in the Solid State: New Results from Atomic Force Microscopy / Kaupp G. // Angewandte Chemie - International Edition. – 1992. – V. 31, № 5. – P. 595–598.

223. Gnanaguru K., Ramasubbu N., Venkatesan K., Ramamurthy V. A study on the photochemical dimerization of coumarins in the solid state / Gnanaguru K., Ramasubbu N., Venkatesan K., Ramamurthy V. // Journal of Organic Chemistry. – 1985. – V. 50, № 13. – P. 2337–2346.

224. Zorina-Tikhonova E.N. Exploitation of knowledge databases in the synthesis of zinc(II) malonates with photo-sensitive and photo-insensitive N,N'- containing linkers / Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Kiskin M.A., Sidorov A.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V., Voronova E.D., Godovikov I.A., Korlyukov A.A., Eremenko I.L., Vologzhanina A.V. // IUCrJ. – 2018. – V. 5,  $N_{\rm P}$  3. – P. 293–303.

225. Volodin A.D. Diastereoselective solid-state crossed photocycloaddition of olefins in a 3D Zn(II) coordination polymer / Volodin A.D., Korlyukov A.A.,
Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Sidorov A.A., Eremenko I.L.,
Vologzhanina A.V. // Chemical Communications. – 2018. – V. 54, № 98. – P.
13861–13864.

Zorina-Tikhonova E.N. Design and synthesis of copper(II) malonates with N,N'-containing linkers / Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Novikova V.A., Knyazev D.A., Gogoleva N.V., Blinou D.O., Efimov N.N., Dorovatovskii P.V., Kiskin M.A., Eremenko I.L., Vologzhanina A.V. // CrystEngComm. – 2023. – V. 25, № 19. – P. 2859–2870.

227. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы / КитайгородскийА.И. – М.: "Наука" Главная Ред Физ-Мат Лит., 1971. – 317 с.

228. Peresypkina E.V., Blatov V.A. Molecular coordination numbers and crystal structure of simple substances / Peresypkina E.V., Blatov V.A. // Journal of Molecular Structure. THEOCHEM. – 1999. – V. 489, № 2. – P. 225–236.

229. Vreugdenhil W. High-spin α low-spin transition in [Fe(NCS)<sub>2</sub>(4,4'-bis-1,2,4-triazole)<sub>2</sub>](H<sub>2</sub>O). X-ray crystal structure and magnetic, mössbauer and EPR properties / Vreugdenhil W., Van Diemen J.H., De Graaff R.A.G., Haasnoot J.G., Reedijk J., Van Der Kraan A.M., Kahn O., Zarembowitch J. // Polyhedron. – 1990. – V. 9, № 24. – P. 2971–2979.

230. Lee C.-R. Bond Characterization of Metal Squarate Complexes  $[M^{II}(C_4O_4)(H_2O)_4; M = Fe, Co, Ni, Zn] / Lee C.-R., Wang C.-C., Chen K.-C., Lee G.-H., Wang Y. // Journal of Physical Chemistry A. – 1999. – V. 103, No 1. – P. 156–165.$ 

231. Vologzhanina A.V. Atomic and molecular volumes from three crystal tessellations: a comparison of the QTAIM, Hirshfeld, and Voronoi data / Vologzhanina A.V. // Structural Chemistry. – 2025. – V. 36, № 1. – P. 113–123.
232. Nelyubina Yu.V. Estimation of the energy of coordination K-O bonds in a potassium hydrophthalate crystal on the basis of electron-density distribution

analysis / Nelyubina Yu.V., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu. // Crystallography Reports. – 2008. – V. 53, № 2. – P. 192–198.

233. Poulsen R.D. Synthesis, Physical Properties, Multitemperature Crystal Structure, and 20 K Synchrotron X-ray Charge Density of a Magnetic Metal Organic Framework Structure,  $Mn_3(C_8O_4H_4)_3(C_5H_{11}ON)_2$  / Poulsen R.D., Bentien A., Chevalier M., Iversen B.B. // Journal of the American Chemical Society. – 2005. – V. 127, No 25. – P. 9156–9166.

234. Aicken F.M. Atomic properties of selected biomolecules. Part 1. The interpretation of atomic integration errors / Aicken F.M., Popelier P.L. // Canadian Journal of Chemistry. -2000. - V. 78,  $N_{2} 4. - P. 415-426$ .

235. Flensburg C. Atoms in crystals – from experimental charge densities /
Flensburg C., Madsen D. // Acta Crystallographica Section A. – 2000. – V. 56, №
1. – P. 24–28.

236. Abramov Y. On the origin of topological differences between experimental and theoretical crystal charge densities / Abramov Y., Coppens P., Gatti C.,
Volkov A. // Acta Crystallographica Section A. – 2000. – V. 56, № 4. – P. 332–339.

237. Shevchenko A.P. Voronoi-Dirichlet polyhedra of uranium atoms in  $UO_nCl_m$  complexes / Shevchenko A.P., Blatov V.A., Serezhkin V.N. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 1998. – V. 43, No 6. – P. 1008–1015.

238. Serezhkin V.N. Coordination polyhedra  $ScX_n$  (X = O, S, Se, Te) in crystal structures / Serezhkin V.N., Kryuchkova G.V., Kazakevich V.S. // Russian Journal of Inorganic Chemistry – 2003. – V. 48, No 8. – P. 1199–1206.

239. Baburin I.A. Sizes of molecules in organic crystals: the Voronoi–Dirichlet approach / Baburin I.A., Blatov V.A.// Acta Crystallographica Section B. – 2004.
– V. 60, № 4. – P. 447–452.

240. Корлюков А.А. Методы квантовой химии в исследовании распределения электронной плотности в кристаллах по данным рентгеновской дифракции / Корлюков А.А., Нелюбина Ю.В. // Успехи Химии. – 2019. – V. 88, № 7. – Р. 677–716. Gibbs G.V. Pauling bond strength, bond length and electron density distribution / Gibbs G.V., Ross N.L., Cox D.F., Rosso K.M., Iversen B.B.,
Spackman M.A. // Physics and Chemistry of Minerals. – 2014. – V. 41, № 1. – P. 17–25.

242. Gibbs G.V. Experimental Bond Critical Point and Local Energy Density Properties Determined for Mn–O, Fe–O, and Co–O Bonded Interactions for Tephroite, Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Fayalite, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, and Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Oli-vine and Selected Organic Metal Complexes: Comparison with Properties Calcula-ted for Non-Transition and Transition Metal M–O Bonded Interactions for Silica-tes and Oxides / Gibbs G.V., Downs R.T., Cox D.F., Rosso K.M., Ross N.L., Kirfel A., Lippmann T., Morgenroth W., Crawford T.D. // Journal of Physical Chemistry A. – 2008. – V. 112, № 37. – P. 8811–8823.

243. Nelyubina Y.V. Extremely Long Cu…O Contact as a Possible Pathway for Magnetic Interactions in Na<sub>2</sub>Cu(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> / Nelyubina Y.V., Korlyukov A.A.,
Fedyanin I.V., Lyssenko K.A. // Inorganic Chemistry. – 2013. – V. 52, № 24. – P. 14355–14363.

244. Vener M.V. Intermolecular hydrogen bond energies in crystals evaluated using electron density properties: DFT computations with periodic boundary conditions / Vener M.V., Egorova A.N., Churakov A.V., Tsirelson V.G. // Journal of Computational Chemistry. – 2012. – V. 33, № 29. – P. 2303–2309.

245. Luo R.Y. Comprehensive handbook of chemical bond energies / Luo R.Y. – Boca Raton: CRC Press, 2007. – 1688 p.

246. Dean J.A. Lange's Handbook of Chemistry. - New York: Spreight. 2004.

247. Munshi P., Row T.N.G. Charge density based classification of intermolecular interactions in molecular crystals / Munshi P., Row T.N.G. // CrystEngComm. – 2005. – V. 7, № 100. – P. 608–611.

248. Bartashevich E.V. Halogen Bonding and Other Iodine Interactions in
Crystals of Dihydrothiazolo(oxazino)quinolinium Oligoiodides from the ElectronDensity Viewpoint / Bartashevich E.V., Yushina I.D., Stash A.I., Tsirelson V.G. //
Crystal Growth & Design. – 2014. – V. 14, № 11. – P. 5674–5684.

249. Chernyshov I.Yu. Revisiting van der Waals Radii: From Comprehensive Structural Analysis to Knowledge-Based Classification of Interatomic Contacts / Chernyshov I.Yu., Ananyev I.V., Pidko E.A. // ChemPhysChem. – 2020. – V. 21, № 5. – P. 370–376.

250. Gavezzotti A. Are Crystal Structures Predictable? / Gavezzotti A. // Accounts of Chemical Research. – 1994. – V. 27, № 10. – P. 309–314.

251. Gavezzotti A. Geometry of the Intermolecular X-H...Y (X, Y = N, O) Hydrogen Bond and the Calibration of Empirical Hydrogen-Bond Potentials / Gavezzotti A., Filippini G. // Journal of Physical Chemistry. – 1994. – V. 98,  $N_{\rm P}$ 18. – P. 4831–4837.

252. Glukhov I.V. Nature of weak inter- and intramolecular contacts in crystals 2. Character of electron delocalization and the nature of X-H...H-X (X = C, B) contacts in the crystal of 1-phenyl-o-carborane / Glukhov I.V., Lyssenko K.A., Korlyukov A.A., Antipin M.Y. // Russian Chemical Bulletin. – 2005. – V. 54, № 3. – P. 547–559.

253. Holbrey J.D. Crystal polymorphism in 1-butyl-3-methylimidazolium halides: supporting ionic liquid formation by inhibition of crystallization / Holbrey J.D., Reichert W.M., Nieuwenhuyzen M., Johnson S., Seddon K.R., Rogers R.D. // Chemical Communications. – 2003. – № 14. – P. 1636.

254. Sheremetev A.B. Ionic liquid-assisted synthesis of trinitroethyl esters /
Sheremetev A.B., Yudin I.L., Suponitsky K.Yu. // Mendeleev Communications. –
2006. – V. 16, № 5. – P. 264–266.

255. Dean P.M. Structural analysis of low melting organic salts: perspectives on ionic liquids / Dean P.M., Pringle J.M., MacFarlane D.R. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2010. – V. 12, № 32. – P. 9144–9153.

256. Korlyukov A.A. Charge density view on bicalutamide molecular interactions in the monoclinic polymorph and androgen receptor binding pocket / Korlyukov A.A., Malinska M., Vologzhanina A.V., Goizman M.S., Trzybinski D., Wozniak K. // IUCrJ. – 2020. – V. 7, № 1. – P. 71–82.

257. Korlyukov A.A. Charge density analysis of abiraterone acetate / Korlyukov
A.A., Vologzhanina A.V., Trzybinski D., Malinska M., Wozniak K. // Acta
Crystallographica Section B. –2020. – V. 76, № 6. – P. 1018–1026.

258. Korlyukov A.A. Synthesis, NoSpherA2 refinement, and noncovalent bonding of abiraterone bro-mide monohydrate / Korlyukov A.A., Buikin P.A., Dorovatovskii P.V., Vologzhanina A.V. // Structural Chemistry. – 2023. – V. 34, № 5. – P. 1927–1934.

259. Goloveshkin A.S. Novel Polymorph of Favipiravir–An Antiviral Medication / Goloveshkin A.S., Korlyukov A.A., Vologzhanina A.V. // Pharmaceutics. – 2021. – V. 13, № 2. – P. 139.

260. Dutkiewicz G. 5-(4-Ammonio-2-Oxopyrimidine-1(2H)-yl)-1,3Oxathiolane-2-Carboxylate (lamivudine acid) Semihydrate: The Six-Fold
Symmetry Created by Hydrogen Bond Network / Dutkiewicz G., Chidan Kumar
C.S., Yathirajan H.S., Narayana B., Kubicki M. // Journal of Chemical
Crystallography. – 2011. – V. 41, № 2. – P. 214–218.

261. Chakraborty S. Synthon transferability probed with IR spectroscopy: cytosine salts as models for salts of lamivudine / Chakraborty S., Ganguly S., Desiraju G.R. // CrystEngComm. – 2014. – V. 16, № 22. – P. 4732–4741.

262. Dean P.M. Interac-tions in bisamide ionic liquids–insights from a Hirshfeld surface analysis of their crystalline states / Dean P.M., Pringle J.M., Forsyth C.M., Scott J.L., MacFarlane D.R. // New Journal of Chemistry. – 2008. – V. 32, № 12. – P. 2121–2126.

263. Salvo F.D. Supramolecular architectures in o-carboranyl alcohols bearing N-aromatic rings: syntheses, crystal structures and melting points correlation / Salvo F.D., Camargo B., García Y., Teixidor F., Viñas C., Planas J.G., Light M.E., Hursthouse M.B. // CrystEngComm. – 2011. – V. 13, № 19. – P. 5788–5806.
264. Grabowsky S. Crystal packing in the 2-R,4-oxo-[1,3-a/b]-naphthodioxanes – Hirshfeld surface analysis and melting point correlation / Grabowsky S., Dean P.M., Skelton B.W., Sobolev A.N., Spackman M.A., White A.H. // CrystEngComm. – 2012. – V. 14, № 3. – P. 1083–1093.
265. Serezhkin V.N. Topology features of chemically homogeneous sublattices in crystal structures / Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Journal of Structural Chemistry. – 2009. – V. 50, № S1. – P. 14–21.

266. Rubinstein I. Confirmation of the hopping mechanism of the conductivity of bromide ions in solutions containing bromine / Rubinstein I., Bixon M., Gileadi E. // Journal of Physical Chemistry. -1980. - V. 84, No 7. - P. 715-721.

267. Blatov V.A. Vertex-, face-, point-, Schläfli-, and Delaney-symbols in nets, polyhedra and tilings: recommended terminology / Blatov V.A., O'Keeffe M., Proserpio D.M. // CrystEngComm. – 2010. – V. 12, № 1. – P. 44–48.

268. O'Keeffe M. The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) Database of, and Symbols for, Crystal Nets / O'Keeffe M., Peskov M.A., Ramsden S.J.,
Yaghi O.M. // Accounts of Chemical Research. – 2008. – V. 41, № 12. – P. 1782–1789.

269. Adonin S.A. Polyhalide-bonded metal complexes: Structural diversity in an eclectic class of compounds / Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. //

Coordination Chemistry Reviews. – 2018. – V. 367. – P. 1–17.

270. Zolotarev P.N. A Possible Route toward Expert Systems in Supramolecular Chemistry: 2-Periodic H-Bond Patterns in Molecular Crystals / Zolotarev P.N.,

Arshad M.N., Asiri A.M., Al-amshany Z.M., Blatov V.A. // Crystal Growth & Design. – 2014. – V. 14, № 4. – P. 1938–1949.

271. Mitina T.G. Topology of 2-Periodic Coordination Networks: Toward Expert Systems in Crystal Design / Mitina T.G., Blatov V.A. // Crystal Growth & Design.
2013. – V. 13, № 4. – P. 1655–1664.

272. Haller H. Recent Discoveries of Polyhalogen Anions – from Bromine to Fluorine / Haller H., Riedel S. // Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie. – 2014. – V. 640, № 7. – P. 1281–1291.

273. Сережкин В.Н. Новый критерий конформационного полиморфизма / Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б. // Кристаллография. – 2012. – V. 57, № 1. – Р. 39–49.

274. Harada J. X-ray Analysis of Structural Changes in Photochromic
Salicylideneaniline Crystals. Solid-State Reaction Induced by Two-Photon
Excitation / Harada J., Uekusa H., Ohashi Y. // Journal of the American Chemical
Society. – 1999. – V. 121, № 24. – P. 5809–5810.

275. Arod F. Polymorphism in N-Salicylideneaniline Reconsidered / Arod F., Pattison P., Schenk K.J., Chapuis G. // Crystal Growth & Design. -2007. - V. 7,  $N_{2} 9. - P. 1679-1685.$ 

276. Taneda M. Photochromism of polymorphic 4,4'-methylenebis(N-

salicylidene-2,6-diisopropylaniline) crystals / Taneda M., Amimoto K., Koyama H., Kawato T. // Organic and Biomolecular Chemistry. – 2004. – V. 2, № 4. – P. 499–504.

277. Naumov P. Packing-dependent photochromism: the case of photoinduced intramolecular proton transfer in 6-(2',4'-dinitrobenzyl)-2,2'-bipyridine / Naumov
P., Ohashi Y. // Acta Crystallographica Section B. – 2004. – V. 60, № 3. – P. 343–349.

278. Naumov P. Reversible Thermal Gating of the Photochromic Properties of 3-Methyl-2-(2',4'-dinitrobenzyl)pyridine in a Single Crystal / Naumov P., Sakurai K.
// Crystal Growth & Design. – 2005. – V. 5, № 5. – P. 1699–1701.

279. Scherl M. Proton-Transfer Processes in Well-Defined Media: Experimental Investigation of Photoinduced and Thermal Proton-Transfer Processes in Single Crystals of 2-(2,4-Dinitrobenzyl)pyridine Derivatives / Scherl M., Haarer D., Fischer J., DeCian A., Lehn J.-M., Eichen Y. // Journal of Physical Chemistry. – 1996. – V. 100, № 40. – P. 16175–16186.

280. Schmidt A. Measuring the Temperature Width of a First-Order Single
Crystal to Single Crystal Phase Transition Using Solid-State NMR: Application to
the Polymorphism of 2-(2,4-Dinitrobenzyl)-3-methylpyridine / Schmidt A.,
Kababya S., Appel M., Khatib S., Botoshansky M., Eichen Y. // Journal of the
American Chemical Society. – 1999. – V. 121, № 49. – P. 11291–11299.
281. Vologzhanina A.V. Synthesis and Temperature-Induced Structural Phase
and Spin Transitions in Hexadecylboron-Capped Cobalt(II)

Hexachloroclathrochelate and Its Diamagnetic Iron(II)-Encapsulating Analogue / Vologzhanina A.V., Belov A.S., Novikov V.V., Dolganov A.V., Romanenko G.V., Ovcharenko V.I., Korlyukov A.A., Buzin M.I., Voloshin Y.Z. // Inorganic Chemistry. – 2015. – V. 54, № 12. – P. 5827–5838.

282. Varzatskii O.A. Copper(I)- and copper(0)-promoted homocoupling and homocoupling–hydrodehalogenation reactions of dihalogenoclathrochelate precursors for C–C conjugated iron(II) bis-cage complexes / Varzatskii O.A., Shul'ga S.V., Belov A.S., Novikov V.V., Dolganov A.V., Vologzhanina A.V., Voloshin Y.Z. // Dalton Transactions. – 2014. – V. 43, № 48. – P. 17934–17948.
283. Varzatskii O.A. Copper-promoted reductive homocoupling of quasiaromatic iron(II) clathrochelates: boosting the inhibitory activity in a transcription assay / Varzatskii O.A., Novikov V.V., Shulga S.V., Belov A.S., Vologzhanina A.V., Negrutska V.V., Dubey I.Y., Bubnov Y.N., Voloshin Y.Z. // Chemical Communications. – 2014. – V. 50, № 24. – P. 3166–3168.

284. Serezhkin V.N. Advancing the use of Voronoi–Dirichlet polyhedra to describe interactions in organic molecular crystal structures by the example of galunisertib polymorphs / Serezhkin V.N., Savchenkov A.V. // CrystEngComm. – 2021. - V. 23, No 3. - P. 562-568.

285. Dolganov A.V. First iron and cobalt(II) hexabromoclathrochelates:
structural, magnetic, redox, and electro-catalytic behavior / Dolganov A.V., Belov A.S., Novikov V.V., Vologzhanina A.V., Romanenko G.V., Budnikova Y.G.,
Zelinskii G.E., Buzin M.I., Voloshin Y.Z. // Dalton Transactions. – 2015. – V. 44,
№ 5. – P. 2476–2487.

286. Voloshin Y.Z. Tris-Dioximate Cobalt(I,II,III) Clathrochelates: Stabilization of Different Oxidation and Spin States of an Encapsulated Metal Ion by Ribbed Functionalization / Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Novikov V.V., Strizhakova N.G., Vorontsov I.I., Vologzhanina A.V., Lyssenko K.A., Romanenko G.V., Fedin M.V., Ovcharenko V.I., Bubnov Y.N. // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2010. – V. 2010, № 34. – P. 5401–5415.

287. Vologzhanina A.V. Intermolecular Interactions in Crystal Structures of Imatinib-Containing Compounds / Vologzhanina A.V., Ushakov I.E., Korlyukov A.A. // International Journal of Molecular Sciences. – 2020. – V. 21, № 23. – P. 8970.

288. Golzarroshan B. Imatinib (Gleevec@) conformations observed in single crystals, protein–Imatinib co-crystals and molecular dynamics: Implications for drug selectivity / Golzarroshan B., Siddegowda M.S., Li H. qi, Yathirajan H.S., Narayana B., Rathore R.S // Journal of Molecular Structure. – 2012. – V. 1018. – P. 107–112.

289. Пересыпкина Е.В. Методы оценки степени сферичности молекул и исследование формы молекул в структуре бинарных неорганических соединений / Пересыпкина Е.В., Блатов В.А. // Журнал неоргической химии. – 2003. – V. 48, № 2. – Р. 291–300.

290. Chernov O.V. Heteroleptic tin (II) dialkoxides stabilized by intramolecular coordination  $Sn(OCH_2CH_2NMe_2)(OR)$  (R = Me, Et, iPr, tBu, Ph). Synthesis, structure and catalytic activity in polyurethane synthesis / Chernov O.V., Smirnov A.Yu., Portnyagin I.A., Khrustalev V.N., Nechaev M.S. // Journal of Organometallic Chemistry. – 2009. – V. 694, No 19. – P. 3184–3189.

291. Astakhov G.S. Coordination Affinity of Cu(II)-Based Silsesquioxanes toward N,N-Ligands and Associated Skeletal Rearrangements: Cage and Ionic Products Exhibiting a High Catalytic Activity in Oxidation Reactions / Astakhov G.S., Bilyachenko A.N., Levitsky M.M., Shul'pina L.S., Korlyukov A.A., Zubavichus Y.V., Khrustalev V.N., Vologzhanina A.V., Shubina E.S., Dorovatovskii P.V., Shul'pin G.B. // Inorganic Chemistry. – 2020. – V. 59, № 7. – P. 4536–4545.

292. Bilyachenko A.N. Hybrid Silsesquioxane/Benzoate Cu<sub>7</sub>-Complexes:
Synthesis, Unique Cage Structure, and Catalytic Activity / Bilyachenko A.N.,
Khrustalev V.N., Gutsul E.I., Zueva A.Y., Korlyukov A.A., Shul'pina L.S.,
Ikonnikov N.S., Dorovatovskii P.V., Gelman D., Shubina E.S., Shul'pin G.B. //
Molecules. – 2022. – V. 27, № 23. – P. 8505.

293. Bilyachenko A.N. Ionic Complexes of Tetra- and Nonanuclear Cage
Copper(II) Phenylsilsesquioxanes: Synthesis and High Activity in Oxidative
Catalysis / Bilyachenko A.N., Kulakova A.N., Levitsky M.M., Korlyukov A.A.,
Khrustalev V.N., Vologzhanina A.V., Titov A.A., Dorovatovskii P.V., Shul'pina
L.S., Lamaty F., Bantreil X., Villemejeanne B., Ruiz C., Martinez J., Shubina E.S.,
Shul'pin G.B. // ChemCatChem. – 2017. – V. 9, № 23. – P. 4437–4447.

294. Cohen M.D. 383. Topochemistry. Part I. A survey / Cohen M.D., Schmidt G.M.J. // Journal of the Chemical Society. – 1964. – P. 1996–2000.

295. Das A. Direct Characterization of a Reactive Lattice-Confined Ru2 Nitride by Photocrystallography / Das A., Reibenspies J.H., Chen Y.-S., Powers D.C. // Journal of the American Chemical Society. – 2017. – V. 139, № 8. – P. 2912–2915.

296. Collet E. 100 Picosecond Diffraction Catches Structural Transients of Laser-Pulse Triggered Switching in a Spin-Crossover Crystal / Collet E., Lorenc
M., Cammarata M., Guérin L., Servol M., Tissot A., Boillot M.-L., Cailleau H., Buron-Le Cointe M. // Chemistry - A European Journal . – 2012. – V. 18, № 7. – P. 2051–2055.

297. Ohashi Y. Hydrogen migration mechanism in crystalline-state
photoisomerization by analyzed neutron diffraction / Ohashi Y., Hosoya T.,
Ohhara T. // Crystallography Reviews. – 2006. – V. 12, № 2. – P. 83–123.
298. Zheng S.-L. Supramolecular Solids as a Medium for Single-Crystal-toSingle-Crystal E/Z Photoisomerization: Kinetic Study of the Photoreactions of
Two Zn-Coordinated Tiglic Acid Molecules / Zheng S.-L., Vande Velde C.M.L.,
Messerschmidt M., Volkov A., Gembicky M., Coppens P. // Chemistry - A
European Journal . – 2008. – V. 14, № 2. – P. 706–713.

299. Coppens P. Photoinduced Linkage Isomers of Transition-Metal Nitrosyl
Compounds and Related Complexes / Coppens P., Novozhilova I., Kovalevsky A.
// Chemical Reviews. – 2002. – V. 102, № 4. – P. 861–884.

300. Sylvester S.O. Photoconversion Bonding Mecha-nism in Ruthenium Sulfur Dioxide Linkage Photoisomers Revealed by in Situ Diffraction / Sylvester S.O.,

Cole J.M., Waddell P.G. // Journal of the American Chemical Society. – 2012. – V. 134, № 29. – P. 11860–11863.

301. Hatcher L.E. Steady-State and Pseudo-Steady-State Photocrystallographic Studies on Linkage Isomers of  $[Ni(Et_4dien)(\eta^2-O,ON)(\eta^1-NO_2)]$ : Identification of a New Linkage Isomer / Hatcher L.E., Christensen J., Hamilton M.L., Trincao J., Allan D.R., Warren M.R., Clarke I.P., Towrie M., Fuertes D.S., Wilson C.C., Woodall C.H., Raithby P.R. // Chemistry - A European Journal . – 2014. – V. 20,  $N_{2}$  11. – P. 3128–3134.

302. Warren M.R. Solid-State Interconversions: Unique 100 % Reversible Transfor-mations between the Ground and Metastable States in Single-Crystals of a Series of Nickel(II) Nitro Complexes / Warren M.R., Easun T.L., Brayshaw S.K., Deeth R.J., George M.W., Johnson A.L., Schiffers S., Teat S.J., Warren A.J., Warren J.E., Wilson C.C., Woodall C.H., Raithby P.R. // Chemistry - A European Journal . – 2014. – V. 20, № 18. – P. 5468–5477.

303. Hatcher L.E. Dynamic single-crystal diffraction studies using synchrotron radiation / Hatcher L.E., Raithby P.R. // Coordination Chemistry Reviews. – 2014.
– V. 277–278. – P. 69–79.

304. Evans S. Use of Chiral Single-Crystals to Convert Achiral Reactants to
Chiral Products in High Optical Yield - Application to the Di-Pi-Methane and
Norrish Type-II Photorearrangements / Evans S., Garciagaribay M., Omkaram N.,
Scheffer J., Trotter J., Wireko F. // Journal of the American Chemical Society. –
1986. – V. 108, № 18. – P. 5648–5650.

305. Ohashi Y. Dynamical structure analysis of crystalline-state racemization /
Ohashi Y. // Accounts of Chemical Research. – 1988. – V. 21, № 7. – P. 268–274.
306. Ohhara T. Direct observation of deuterium migration in crystalline-state reaction by single-crystal neutron diffraction. II. 3-1 Photoisomerization of a cobaloxime complex / Ohhara T., Harada J., Ohashi Y., Tanaka I., Kumazawa S., Niimura N. // Acta Crystallographica Section B. – 2000. – V. 56, № 2. – P. 245–253.

294

307. Sekine A. Crystalline-state  $\beta$ - $\alpha$  photoisomerization of cobaloxime complexes, part 1 generation of asymmetry in chiral crystal environment / Sekine A., Tatsuki H., Ohashi Y. // Journal of Organometallic Chemistry. – 1997. – V. 536–537. – P. 389–398.

308. Cheng L. Synthesis and solid-state isomerisation reactions of diag- and lat-( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>R)Re(CO)(L)X<sub>2</sub> / Cheng L., J. Coville N. // Journal of Organometallic Chemistry. – 1998. – V. 556, No 1. – P. 111–118.

309. Smith J.M. Solid-State Reactivity and Single-Crystal Structure Studies. The Case of diag–lat Isomerization in  $[\text{Re}(\eta^5-C_5H_4\text{Me}) (\text{CO})(\text{P}(\text{OPh}_3)\text{Br}_2]$  and  $[\text{Re}(\eta^5-C_5H_4\text{tBu})(\text{CO})_2\text{Br}_2]$  / Smith J.M., Cheng L., Coville N.J., Schulte J., Dimpe P.S., Adsetts M.S., Cook L.M., Boeyens J.C.A., Levendis D.C. // Organometallics. – 2000. – V. 19, No 13. – P. 2597–2602.

310. Bogadi R.S. Solid-State Reaction Study of the Trans-to-cis Isomerization of  $(\eta^5-C_5H_4Me)Re(CO)[P(OPh)_3]Br_2$ : A New Mechanism for the Isomerization Reaction / Bogadi R.S., Levendis D.C., Coville N.J. // Journal of the American Chemical Society. – 2002. – V. 124, Nº 6. – P. 1104–1110.

311. Grimes R. N. Carboranes / Grimes R. N. – 3rd Edition. – Amsterdam:Elsevier, 2016. – 1058 p.

312. Hart H.V. Thermal rearrangements of icosahedral carboranes. Molecular and crystal structure of 5,12-dichloro-1,7-dimethyl-1,7-dicarba-closo-dodecaborane(12) / Hart H.V., Lipscomb W.N. // Inorganic Chemistry. – 1973. – V. 12, № 11. – P. 2644–2649.

313. Bregadze V.I. Dicarba-closo-dodecaboranes  $C_2B_{10}H_{12}$  and their derivatives / Bregadze V.I. // Chemical Reviews. – 1992. – V. 92, No 2. – P. 209–223.

314. Baše T. Thermal isomerizations of monothiolated carboranes (HS)C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> and the solid-state investigation of 9-(HS)-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> and 9-(HS)-1,7-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> / Baše T., Macháček J., Hájková Z., Langecker J., Kennedy J.D., Carr M.J. // Journal of Organometallic Chemistry. – 2015. – V. 798, Part 1. – P. 132–140. 315. Hawthorne M.F. The versatile chemistry of the  $[B_{20}H_{18}]^{2-}$  ions: novel reactions and structural motifs / Hawthorne M.F., Shelly K., Li F. // Chemical Communications. – 2002. – No 6. – P. 547–554.

316. Bernhardt E. closo- $[B_{21}H_{18}]^-$ : A Face-Fused Diicosahedral Borate Ion / Bernhardt E., Brauer D.J., Finze M., Willner H. // Angewandte Chemie -International Edition. – 2007. – V. 46, № 16. – P. 2927–2930.

317. Avdeeva V.V. Reversible single-crystal-to-single-crystal
photoisomerization of a silver(I) macropolyhedral borane / Avdeeva V.V., Buzin
M.I., Malinina E.A., Kuznetsov N.T., Vologzhanina A.V. // CrystEngComm. –
2015. – V. 17, № 46. – P. 8870–8875.

318. Avdeeva V.V. Solid-State Reactions of Eicosaborate  $[B_{20}H_{18}]^{2-}$  Salts and Complexes / Avdeeva V.V., Buzin M.I., Dmitrienko A.O., Dorovatovskii P.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T., Voronova E.D., Zubavichus Y.V., Vologzhanina A.V. // Chemistry - A European Journal. – 2017. – V. 23, Nº 66. – P. 16819– 16828.

319. Lipscomb W.N. Framework Rearrangement in Boranes and Carboranes / Lipscomb W.N. // Science. – 1966. – V. 153, № 3734. – P. 373–378.

320. Benetollo F. Synthesis, thermogravimetry and X-ray analysis of uranyl benzoate and butyrate derivatives / Benetollo F., Bombieri G., Herrero P., Rojas R.M. // Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – V. 225, № 1. – P. 400–405.
321. Luo G.-G. Synthesis, crystal structure and optical properties of [Ag(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OAc)<sub>9</sub>][Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>]: A novel compound containing closed-shell 3d<sup>10</sup>, 4d<sup>10</sup> and 5d<sup>10</sup> metal ions / Luo G.-G., Lin L.-R., Huang R.-B., Zheng L.-S. // Dalton Transactions. – 2007. – № 35. – P. 3868–3870.
322. Savchenkov A.V. Unusual Heteronuclear Uranyl Clusters with Aliphatic Monocarboxylate Ligands and Coordination Modes of Crotonate, Butyrate, and Valerate Ions / Savchenkov A.V., Vologzhanina A.V., Pushkin D.V., Serezhkina

L.B. // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2018. – V. 2018, № 18. – P. 1869–1876.

323. Serezhkin V.N. Syntheses, Crystal Structures, and Nonlinear Optical Activity of Cs<sub>2</sub>Ba[AnO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>3</sub>]<sub>4</sub> (An = U, Np, Pu) and Unprecedented Octanuclear Complex Units in KR<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>[UO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>3</sub>]<sub>5</sub> (R = Sr, Ba) / Serezhkin V.N., Grigoriev M.S., Abdulmyanov A.R., Fedoseev A.M., Savchenkov A.V., Stefanovich S.Yu., Serezhkina L.B. // Inorganic Chemistry. – 2017. – V. 56, N 12. – P. 7151–7160.

З24. Сережкина Л.Б. Кристаллическая структура PbUO<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> / Сережкина Л.Б., Вологжанина А.В., Клепов В.В., Сережкин В.Н. // Кристаллография. – 2011. – V. 56, № 1. – Р. 138–141.

325. Розен А.М. Зависимость экстракционной способности органических соединений от их строения / Розен А.М., Крупнов Б.В. // Успехи Химии. – 1996. – V. 65, № 11. – Р. 1052–1079.

326. Брель В.К. Исследование экстракционных и координационных свойств 2,3-бис(дифенилфосфинил)бута-1,3-диена и 3,4-бис(дифенилфосфинил)-2,5диметилгекса-2,4-диена / Брель В.К., Артюшин О.И., Моргалюк В.П., Вологжанина А.В., Туранов А.Н., Карандашев В.К. // Координационная химия. – 2022. – V. 48, № 4. – Р. 206–214.

327. Voloshin Y.Z. Recent advances in biological applications of cage metal complexes / Voloshin Y.Z., Novikov V.V., Nelyubina Y.V. // RSC Advances. –
2015. – V. 5, № 89. – P. 72621–72637.

328. Klemt I. 3D-Shaped Binders of Unfolded Proteins Inducing Cancer Cell-Specific Endoplasmic Reticulum Stress In Vitro and In Vivo / Klemt I., Varzatskii
O., Selin R., Vakarov S., Kovalska V., Bila G., Bilyy R., Voloshin Y., Cuartero
I.C., Hidalgo A., Frey B., Becker I., Friedrich B., Tietze R., Friedrich R.P.,
Alexiou C., Ursu E.-L., Rotaru A., Solymosi I., Pérez-Ojeda M.E., Mokhir A. //
Journal of the American Chemical Society. – 2023. – V. 145, № 40. – P. 22252–22264.

329. Limarev I.P. Monoribbed-Functionalized Macrobicyclic Iron(II) Complexes Decorated with Terminal Reactive and Vector Groups: Synthetic Strategy,

Chemical Transformations and Structural Characterization / Limarev I.P., Zelinskii

G.E., Belova S.A., Dorovatovskii P.V., Vologzhanina A.V., Lebed E.G., Voloshin Y.Z. // Chinese Journal of Chemistry. – 2022. – V. 40,  $N_{2}$  17. – P. 2089–2105. 330. Lazarenko V.A. High-Throughput Small-Molecule Crystallography at the 'Belok' Beamline of the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Transition Metal Complexes with Azomethine Ligands as a Case Study / Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V., Burlov A.S., Koshchienko Y.V., Vlasenko V.G., Khrustalev V.N. // Crystals. – 2017. – V. 7,  $N_{2}$  11. – P. 325.

331. Svetogorov R.D. Belok/XSA Diffraction Beamline for Studying Crystalline Samples at Kurchatov Synchrotron Radiation Source / Svetogorov R.D.,
Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. // Crystal Research and Technology. – 2020.
– V. 55, № 5. – P. 1900184.

332. Kabsch W. XDS / Kabsch W. // Acta Crystallographica Section D. – 2010.
– V. 66, № 2. – P. 125–132.

333. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL / Sheldrick
G.M. // Acta Crystallographica Section C. – 2015. – V. 71, № 1. – P. 3–8.

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

335. Spek A.L. PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors / Spek A.L. // Acta Crystallographica Section C. -2015. - V. 71, No 1. - P. 9-18.

336. Allen F.H. Bond lengths in organic and metal-organic compounds revisited: X–H bond lengths from neutron diffraction data / Allen F.H., Bruno I.J. // Acta Crystallographica Section B. -2010. - V. 66, No 3. - P. 380-386.

337. Koritsansky T.S., Howard S.T., Richter T., Macchi P., Volkov A., Gatti C.,
Mallinson P.R., Su S., Hansen N.K. XD - A Computer Program Package for
Multipole Refinement and Topological Analysis of Charge Densities from
Diffractional Data. – 2006.

338. Abramov Y.A. Density-optimized radial exponents for X-ray chargedensity refinement from ab initio crystal calculations / Abramov Y.A., Coppens P., Volkov A. // Acta Crystallographica Section A. – 2001. – V. 57, № 3. – P. 272– 282.

339. Stash A.I. Developing WinXPRO: a software for determination of the multipole-model-based properties of crystals / Stash A.I., Tsirelson V.G. // Journal of Applied Crystallography. -2014. - V. 47, No 6. - P. 2086-2089.

340. Favre-Nicolin V. FOX, `free objects for crystallography': a modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction / Favre-Nicolin V., Černý R. // Journal of Applied Crystallography. – 2002. – V. 35, № 6. – P. 734–743.

341. Bushmarinov I.S. Rietveld refinement and structure verification using
Morse' restraints / Bushmarinov I.S., Dmitrienko A.O., Korlyukov A.A., Antipin
M.Yu. // Journal of Applied Crystallography. – 2012. – V. 45, № 6. – P. 1187–
1197.

342. Coelho A.A. TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++ / Coelho A.A. // Journal of Applied Crystallography. – 2018. – V. 51, No 1. – P. 210–218. 343. Dovesi R. CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals / Dovesi R., Orlando R., Civalleri B., Roetti C., Saunders V.R., Zicovich-Wilson C.M // Zeitschrift fur Kristallographie – Crystalline Materials. – 2005. – V. 220, No 5–6. – P. 571–573.

344. Peintinger M.F. Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations / Peintinger M.F., Oliveira D.V., Bredow T. // Journal of Computational Chemistry. -2013. - V. 34,  $N_{\rm P} 6. - P. 451-459$ .

345. Kresse G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / Kresse G., Furthmüller J. // Physical Review B. –
1996. – V. 54, № 16. – P. 11169–11186.

346. Keith T.A. AIMALL. – 2009.

299

347. Blatov V.A. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro / Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // Crystal Growth & Design. -2014. - V. 14, No 7. -P. 3576-3586.

348. Сережкин В.Н. Новый метод анализа межмолекулярных

взаимодействий в структуре кристаллов: насыщенные углеводороды /

Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б., Шевченко А.П., Пушкин Д.В. // Журнал

физической химии. – 2005. – V. 79, № 6. – Р. 1058–1069.

349. Spackman P.R. CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals / Spackman P.R., Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K., Grimwood D.J., Jayatilaka D., Spackman M.A. // Journal of Applied Crystallography. – 2021. – V. 54, № 3. – P. 1006–1011.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

**Таблица П1.** Основные кристаллографические данные, параметры рентгенодифракционных экспериментов и уточнения кристаллических структур.

Соединение	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	Пр. гр.	N <sub>изм</sub>	N <sub>незав</sub>	Модель			Мультипольное		
					(R <sub>int</sub> )	сферич	неского	атома	уточнение		
						$wR_2$	<b>R</b> <sub>1</sub>	$\Delta  ho_{min}$ /	<b>R</b> <sub>1</sub>	$\Delta  ho_{min}$ /	
						(%)	(%)	$\Delta \rho_{max}$	(%)	$\Delta \rho_{max}$ (e	
								$(e Å^{-3})$		Å-3)	
[Cu(ppc)(CH <sub>3</sub> OH)]·CH <sub>3</sub> OH <sup>a</sup>	10.9357(2)	90	$P2_1/c$	158415	25891	0.080	0.030	-1.02 /	0.025	-0.35 /	
	9.2133(2)	104.605(1)			(0.046)			0.93		0.38	
	18.0899(3)	90									
$[Cu_2(HPzOx)_2Cl_2Py_2]^a$	8.251(4)	64.890(12)	$P\overline{1}$	81760	15930	0.066	0.025	-0.73 /	0.018	-0.37 /	
	8.949(3)	78.49(2)			(0.018)			1.38		0.37	
	9.596(3)	66.231(16)									
${[ZnBpe(Me_2Mal)] \cdot H_2O}_n^b$	8.2852 (11)	90	$P2_1/c$	19935	5502	0.101	0.051	-0.76 /			
	10.4999 (14)	117.282(3)			(0.061)			1.03			
	21.684 (3)	90									
$[Zn(H_2O)_4Bpe_2](HEt_2Mal)^b$	22.881(2)	90	C2/m	17312	4490	0.132	0.052	-1.68 /			
	6.8976(6)	117.532(2)			(0.039)			2.14			
	14.1573(12)	90									
$(C_4H_{12}N_2)(C_4H_{11}N_2)_2[Mo(CN)_8]^a$	17.1336(11)	90	C2/c	153948	15714	0.065	0.023	-0.376	0.017	-0.38/0.42	
	9.9953(6)	111.375(1)			(0.035)			/ 0.855			
	15.3682(10)	90									
$Cs[UO_2(n-C_3H_7COO)_3][UO_2(n-C_3H_7COO)_3]]$	14.779(1)	90	$P2_1/c$								
$C_3H_7COO)(OH)(H_2O)]^{b,c}$	21.152(2)	95.071(5)									
	8.3971(8)	90									
$K_2(L-Trp)_2(H_2O)^{b,d}$	8.3750(17)	90	P21	10068	6199	0.095	0.036	-0.534			
	6.3340(13)	99.75(3)			(0.039)			/ 0.278			
	21.807(4)	90									

Продолжение табл. П1										
[{PPh <sub>3</sub> Cu}Cobdc] <sup>a</sup>	28.2918(6)	90	C2/c	578407	46822	0.069	0.023	-0.56 /	0.017	-0.35 /
	10.3288(2)	110.361(1)			(0.041)			1.29		0.45
	22.5603(5)	90								
$[Cu_2(bipy)_2(B_{10}H_{10})]^b$	15.5479(11)	90	Cc	15168	4683	0.113	0.051	-0.59 /		
	10.6631(8)	101.674(1)			(0.027)			3.97		
	14.8450(11)	90								
$[Sn_2(OCH_2CH_2NMe_2)_2(OPh)_2]^{a,b}$	13.0745(2)	90	Pbca	203973	12165	0.092	0.023	-1.17 /	0.016	-0.35 /
	12.9669(2)	90			(0.037)			1.45		0.37
	13.6824(3)	90								
[Sn(Saldbh)Cl <sub>3</sub> ] <sup>a,b</sup>	10.2982(1)	90	$P2_1/n$	309935	23963	0.057	0.024	-1.56 /	0.017	-0.59 /
	15.2813(2)	114.611(1)			(0.048)			1.64		0.22
	11.0676(1)	90								
$[Ag(NH_3)]_2[B_{10}Cl_{10}]^b$	14.4280(19)	90	Pbcn	38469	5376	0.097	0.043	-0.61 /		
	11.8855(16)	90			(0.064)			1.35		
	13.3806(18)	90								
$(Ph_4P)_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot 3MeCN^b$	10.7655(4)	82.218(1)	$P\overline{1}$	56351	18624	0.085	0.030	-0.44 /		
	13.5998(6)	79.404(1)			(0.022)			0.47		
	21.8168(9)	76.273(1)								
$(H_2 bpe)(NO_3)_2^b$	17.4543(4)	90	C2/c	182334	5992	0.100	0.042	-0.25 /	0.024	-0.19 /
	3.6714(1)	93.832(1)			(0.030)			0.77		0.18
	20.0021(5)	90								
$(H_4 tpcb)(NO_3)_4$	19.143(10)	90	I2/a	7208	2291	0.184	0.083	-0.34 /		
	3.6089(19)	93.539(5)			(0.055)			0.67		
	19.428(17)	90								
$[Cu_4(bpe)_3mal_4] \cdot 6H_2O$	13.4822(9)	90	$P2_1/n$	35457	10607	0.110	0.050	-0.71 /		
	10.2082(7)	105.290(2)			(0.086)			0.67		
	19.4797(13)	90								
$[Cu_4(bpe)(tpcp)mal_4] \cdot 6H_2O$	13.399(17)	90	$P2_1/n$	59570	8680	0.109	0.042	-1.04 /		
	10.334(14)	103.69(3)			(0.067)			1.15		
	19.28(2)	90								

Продолжение табл. П1											
Lam <sup>a</sup>	8.65125(3)	90	P4 <sub>3</sub> 2 <sub>1</sub> 2	275252	11917	0.069	0.025	-0.25 /	0.015	-0.25	/
	8.65125(3)	90			(0.075)			0.47		0.25	
	26.39191(18)	90									
$Fe(Cl_2Gm)_3(BMe)_2^a$	15.159(2)	90	C2/c	56953	7454	0.066	0.025	-1.23 /	0.016	-0.23	/
	8.0971(11)	93.850(8)			(0.027)			1.22		0.19	
	15.366(3)	90									
$Fe(Cl_2Gm)_3(BMe)_2^a$	8.4499(1)	90	$P2_1/c$	275741	19816	0.097	0.039	-1.46 /	0.024	-0.45	/
	24.2386(4)	108.667(1)			(0.025)			1.79		0.38	
	9.7489(2)	90									
$Co(Cl_2Gm)_3(BMe)_2^a$	8.5111(2)	90	$P2_1/c$	315489	28435	0.094	0.039	-1.46 /	0.033	-1.07	/
	23.9471(5)	107.1523(8)			(0.019)			1.79		0.80	
	9.6394(2)	90									
Bic <sup>a</sup>	14.89450(1)	90	$P2_1/c$	175282	9381	0.110	0.038	-1.10 /	0.020	-0.24	/
	12.11880(1)	105.8250(1)			(0.073)			1.55		0.21	
	10.28460(1)	90									
AbirAc <sup>a</sup>	7.43130(10)	90	P212121	285469	18132	0.127	0.060	-0.25 /	0.042	-0.25	/
	9.63830(10)	90			(0.086)			0.56		0.24	
	29.8978(3)	90									
(HAbirOH)Br · H <sub>2</sub> O <sup>a,d</sup>	6.6520(13)	90	P21	10124	5862	0.095	0.038	-0.93 /	0.030	-0.31	/
	11.136(2)	94.25(3)			(0.034)			0.87		0.57	
	14.513(3)	90									
Fav <sup>b,c</sup>	9.2805(7)	90	P4 <sub>2</sub> /n								
	9.2805(7)	90									
	14.6491(13)	90									
VAK1 <sup>b</sup>	5.6375(11)	90	$P2_1/c$	10480	3760	0.087	0.043	-0.18 /			
	8.7034(17)	108.05(3)			(0.019)			0.30			
	27.068(5)	90								ļ	
VAK2 <sup>b</sup>	5.6426(2)	90	P21/c	13069	2112	0.128	0.057	-0.31 /			
	8.9001(4)	94.027(2)			(0.001)			0.72		1	
	25.1288(10)	90			(0.091)	)				1	

Продолжение табл. П1									
VAK4 <sup>b</sup>	16.8774(2)	90	P21/c	12502	2423	0.075	0.035	-0.19 /	
	6.94090(10)	107.099(1)			(0.023)			0.14	
	13.2118(2)	90							
VAK5 <sup>b</sup>	12.3902(8)	90	Cc	5072	1543	0.099	0.044	-0.17 /	
	15.1276(8)	122.839(6)			(0.076)			0.15	
	7.4192(4)	90							
VAK <b>6</b> <sup>b</sup>	12.4853(12)	90	Cc	20416	5140	0.114	0.054	-0.51 /	
	15.6478(15)	125.227(2)			(0.041)			0.48	
	7.5099(7)	90							
$Fe(Cl_2Gm)_3(Bn-C_{16}H_{33})_2(168 \text{ K})$	44.739(4)	90	C2/c	17047	4706	0.082	0.047	-0.74 /	
	7.8988(8)	102.504(4)			(0.110)			0.50	
	13.8864(14)	90							
$Fe(Cl_2Gm)_3(Bn-C_{16}H_{33})_2(173 \text{ K})$	44.7655(19)	90	C2/c	18541	4713	0.072	0.047	-0.45 /	
	7.9046(4)	102.430(3)			(0.099)			0.48	
	13.8872(6)	90							
$Fe(Cl_2Gm)_3(Bn-C_{16}H_{33})_2(178 \text{ K})$	44.755(2)	90	C2/c	18696	4703	0.072	0.045	-0.59 /	
	7.9093(4)	102.436(3)			(0.094)			0.34	
	13.9055(7)	90							
$Fe(Cl_2Gm)_3(Bn-C_{16}H_{33})_2(183 \text{ K})$	44.763(8)	90	C2/c	18489	4715	0.075	0.042	-0.37 /	
	7.9062(14)	102.387(4)			(0.108)			0.32	
	13.905(3)	90							
$Fe(Cl_2Gm)_3(Bn-C_{16}H_{33})_2(240 \text{ K})$	44.925(4)	90	C2/c	17359	4763	0.082	0.044	-0.31 /	
	7.9417(6)	102.069(6)			(0.122)			0.30	
	13.9468(11)	90							
$FeBd_2(Br_2Gm)(BF)_2 \cdot CH_2Cl_2$	10.552(2)	90	$P2_1/n$	37639	8976	0.106	0.048	-0.50 /	
	22.452(4)	93.750(4)			(0.081)			1.50	
	15.059(3)	90							
$FeBd_2(Br_2Gm)(BF)_2 \cdot CH_2Cl_2$	13.913(2)	90	$P2_1/n$	57472	9354	0.195	0.067	-1.64 /	
	17.521(2)	96.463(2)			(0.030)			2.71	
	16.044(2)	90							

13.7410(6)	90	I4	16183	3684	0.063	0.035	-0.86 /
13.7410(6)	90			(0.058)			1.00
13.4117(12)	90						
17.212(3)	90	I42d	39374	4137	0.184	0.079	-2.29 /
17.212(3)	90			(0.106)			2.24
28.578(7)	90						
13.4543(10)	90	$P2_12_12_1$	39361	9866	0.103	0.049	-1.61 /
18.4479(14)	90			(0.068)			2.47
16.4994(12)	90						
36.319(2)	90	C2/c	72769	16960	0.094	0.042	-0.33 /
12.2841(7)	107.761(1)			(0.071)			0.91
23.3211(14)	90						
37.202(3)	90	C2/c	57468	14880	0.115	0.043	-1.09 /
13.1519(11)	114.188(2)			(0.060)			2.45
27.6119(19)	90						
13.5059(6)	91.598(1)	$P\overline{1}$	41719	18266	0.094	0.041	-0.57 /
14.8623(7)	102.758(1)			(0.043)			1.28
24.1499(11)	102.758(1)						
9.1869(7)	90	P6 <sub>2</sub> 22	20906	1595	0.069	0.034	-0.80 /
9.1869(7)	90			(0.113)			0.79
19.476(3)	120						
16.195(4)	90	C2/c	18259	4748	0.102	0.040	-1.51 /
12.987(3)	97.082(5)			(0.059)			2.15
12.289(3)	90						
11.2878(3)	90	P41212	28810	4927	0.086	0.040	-0.49 /
11.2878(3)	90			(0.070)			0.75
22.2808(12)	90						
11.7259(8)	90	$P2_1/c$	16971	4000	0.111	0.059	-0.23 /
7.5423(5)	137.107(1)			(0.046)			0.22
23.7850(14)	90						
	$\begin{array}{c} 13.7410(6)\\ 13.7410(6)\\ 13.7410(6)\\ 13.4117(12)\\ 17.212(3)\\ 17.212(3)\\ 28.578(7)\\ 13.4543(10)\\ 18.4479(14)\\ 16.4994(12)\\ 36.319(2)\\ 12.2841(7)\\ 23.3211(14)\\ 37.202(3)\\ 13.1519(11)\\ 27.6119(19)\\ 13.5059(6)\\ 14.8623(7)\\ 24.1499(11)\\ 9.1869(7)\\ 19.476(3)\\ 16.195(4)\\ 12.987(3)\\ 12.289(3)\\ 11.2878(3)\\ 11.2878(3)\\ 22.2808(12)\\ 11.7259(8)\\ 7.5423(5)\\ 23.7850(14)\\ \end{array}$	13.7410(6)90 $13.7410(6)$ 90 $13.4117(12)$ 90 $17.212(3)$ 90 $17.212(3)$ 90 $28.578(7)$ 90 $13.4543(10)$ 90 $18.4479(14)$ 90 $16.4994(12)$ 90 $36.319(2)$ 90 $12.2841(7)$ $107.761(1)$ $23.3211(14)$ 90 $37.202(3)$ 90 $13.1519(11)$ $114.188(2)$ $27.6119(19)$ 90 $13.5059(6)$ $91.598(1)$ $14.8623(7)$ $102.758(1)$ $24.1499(11)$ $102.758(1)$ $24.1499(11)$ $102.758(1)$ $24.1499(11)$ $102.758(1)$ $9.1869(7)$ 90 $9.1869(7)$ 90 $12.987(3)$ $97.082(5)$ $12.289(3)$ 90 $11.2878(3)$ 90 $11.2878(3)$ 90 $11.7259(8)$ $90$ $7.5423(5)$ $137.107(1)$ $23.7850(14)$ $90$	$\begin{array}{c ccccc} 13.7410(6) & 90 & I4 \\ 13.7410(6) & 90 & I4 \\ 13.7410(6) & 90 & I4 \\ 13.4117(12) & 90 & I4 \\ 200 & I7.212(3) & 90 & I4 \\ 21.212(3) & 90 & I4 \\ 22.578(7) & 90 & I1 \\ 23.578(7) & 90 & I2_{12}_{12}_{11} \\ 18.4479(14) & 90 & I2_{12}_{12}_{12} \\ 18.4479(14) & 90 & I2_{12}_{12}_{12} \\ 18.4479(14) & 90 & I2_{12}_{12}_{12} \\ 16.4994(12) & 90 & I2_{12}_{12}_{12} \\ 16.4994(12) & 90 & I2_{12}_{12}_{11} \\ 23.3211(14) & 90 & I2_{12}_{12}_{11} \\ 114.188(2) & I2_{12}_{11}_{11} \\ 114.188(2) & I2_{12}_{12}_{11} \\ 14.8623(7) & 102.758(1) & I1_{14}_{12}_{12} \\ 16.195(4) & 90 & I2_{12}_{12}_{12} \\ 16.195(4) & 90 & I2_{12}_{12}_{12} \\ 11.2878(3) & 90 & I2_{12}_{12}_{12} \\ 11.2878(3) & 90 & I2_{12}_{12}_{12} \\ 11.7259(8) & 90 & I2_{1/c}_{12}_{137.107(1)} \\ 23.7850(14) & 90 & I4_{12}_{12}_{12}_{12}_{12}_{12}_{12}_{12}$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

Продолжение табл. П1									
$(PPh_4)_2[trans-B_{20}H_{18}]$	11.023(2)	113.056(4)	$P\overline{1}$	18296	8797	0.121	0.085	-0.51 /	
	11.450(2)	108.425(4)			(0.168)			0.59	
	12.211(3)	90.298(4)							
${Ag_2(PPh_3)_6[trans-B_{20}H_{18}]}$ (120 K)	12.8200(6)	90	$P2_1/c$	92500	23755	0.093	0.038	-0.64 /	
	25.0953(11)	131.748(1)			(0.040)			0.93	
	21.3666(9)	90							
${Ag_2(PPh_3)_6[trans-B_{20}H_{18}]}$ (295 K)	12.9900(8)	90	$P2_1/c$	91811	23939	0.106	0.046	-0.57 /	
	25.1550(14)	131.733(2)			(0.039)			1.04	
	21.7332(14)	90							
$[Ag(PPh_3)_3H_2O][Ag(PPh_3)_4][trans-$	14.2867(6)	86.700(3)	$P\overline{1}$	53138	22456	0.258	0.095	-1.75 /	
$B_{20}H_{18}] \cdot DMF$	18.9448(6)	75.944(3)			(0.013)			1.14	
	25.3162(11)	89.743(3)							
${Ag_2(PPh_3)_4[trans-B_{20}H_{18}]}$	10.8621(5)	78.268(1)	$P\overline{1}$	33622	16667	0.086	0.044	-0.93 /	
	11.5757(6)	75.411(1)			(0.040)			1.60	
	16.5997(8)	67.704(1)							
${[Pb(bipy)_2][trans-B_{20}H_{18}]}$	15.0324(8)	90	Cmcm	15866	2352	0.072	0.031	-1.48 /	
	11.2841(8)	90			(0.062)			1.39	
	18.2478(11)	90							
$\{Pb_2(bipy)_4(NO_3)_2[trans-B_{20}H_{18}]\}$	9.390(2)	90	$P2_1/c$	27770	8129	0.080	0.038	-2.83 /	
	11.221(2)	116.178(8)			(0.048			1.79	
	28.017(7)	90							
$[Pb(bipy)_4][trans-B_{20}H_{18}]$	11.909(2)	90	P2/c	30624	7436	0.076	0.033	-1.50 /	
	11.6745(19)	94.944(3)			(0.056)			3.10	
	17.068(3)	90							
$[Cu(bipy)_2Cl]_2[trans-B_{20}H_{18}] \cdot 2MeCN$	8.5994(11)	64.942(2)	$P\overline{1}$	16400	7359	0.109	0.053	-0.80 /	
	13.4375(17)	88.314(3)			(0.062)			0.41	
	13.4695(18)	79.893(2)							
$(HNEt_3)_2[iso-B_{20}H_{18}]$	7.3581(19)	90	P21	25601	8608	0.372	0.168	-0.62 /	
	15.304(4)	103.572(5)			(0.119)			0.77	
	12.799(3)	90							

Продолжение табл. П1									
$(PPh_4)_2[iso-B_{20}H_{18}] \cdot 2DMF$	34.655(7)	90	C2/c	66056	19554	0.271	0.093	-0.59 /	
	13.732(2)	104.710(5)			(0.064)			1.49	
	25.451(4)	90							
$\{Ag_2(PPh_3)_6[iso-B_{20}H_{18}]\}$ (120 K)	12.911(9)	90	$P2_1/c$	80819	18906	0.139	0.050	-0.32 /	
	25.0981(8)	131.739(1)			(0.046)			0.64	
	21.0634(14)	90							
${Ag_2(PPh_3)_4[iso-B_{20}H_{18}]}$	12.8326(12)	97.145(7)	$P\overline{1}$	15898	6243	0.244	0.097	-2.75 /	
	12.9503(15)	118.605(5)			(0.082)			2.76	
	13.1209(12)	100.182(7)							
${Ag_2(PPh_3)_4[iso-B_{20}H_{18}](MeCN)_2}$	12.689(4)	90.261(13)	$P\overline{1}$	37708	7271	0.156	0.061	-1.41 /	
	13.061(2)	100.898(16)			(0.048)			2.48	
	13.290(3)	115.041(145)							
$[Ag(PPh_3)_4]_2[iso-B_{20}H_{18}]$	13.2985(3)	110.028(1)	$P\overline{1}$	40188	12454	0.092	0.039	-0.69 /	
	14.3640(3)	99.993(1)			(0.034)			1.19	
	18.8486(4)	91.836(1)							
$\{Pb_2(bipy)_4(NO_3)_2[iso-B_{20}H_{18}]\}$	9.3901(5)	90	$P2_1/c$	44680	7839	0.056	0.026	-0.64 /	
	11.2149(6)	116.437(1)			(0.059)			1.53	
	27.9196(15)	90							
$[Pb(bipy)_4][B_{20}H_{18}]$	27.01(2)	90	C2/c	28158	6758	0.293	0.106	-2.41 /	
	12.117(10)	116.311(9)			(0.182)			4.54	
	16.341(13)	90							
$[Cu(bipy)_3][iso-B_{20}H_{18}]$ ·3MeCN ·	18.064(4)	90	C2/c	56061	9413	0.239	0.100	-0.73 /	
3MeCN <sup>d</sup>	23.270(5)	110.54(3)			(0.108)			1.01	
	24.503(5)	90							
$C_{28}H_{24}O_2P_2$ · THF	8.3734(8)	90	P21	12645	12645	0.091	0.044	-0.33 /	
	16.2032(15)	112.1243(18)			(0			0.54	
	11.104(1)	90			080)				
$[UO_2(C_{28}H_{24}O_2P_2)(NO_3)_2]$	12.1672(13)	90	$P2_1/n$	39731	9080	0.054	0.027	-1.39 /	
	19.666(2)	105.899(4)			(0.048)			0.55	
	12.8628(14)	90							

Продолжение табл. П1								
$[UO_2(C_{32}H_{32}O_2P_2)(NO_3)_2]$	9.5958(2)	90	P21212	106772	10047	0.039	0.017	-0.42 /
	16.4917(3)	90			(0.045)			1.29
	20.7474(4)	90						
Fe(Cl <sub>2</sub> Gm) <sub>3</sub> (B3-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO) <sub>2</sub>	26.162(9)	90	C2/c	18249	4273	0.111	0.054	-0.93 /
	8.058(2)	129.40(1)			(0.111)			1.26
	16.607(6)	90						
$Fe(Cl_2Gm)_2(PrchGm)(B3-C_6H_4CHO)_2$	17.121(4)	90	$P2_1/c$	20043	7279	0.191	0.068	-0.74 /
	10.205(2)	113.064(5)			(0.116)			0.44
	19.554(4)	90						
$Fe(Cl_2Gm)(PrchGm)_2(B3-C_6H_4CHO)_2$ .	28.3514(17)	90	C2/c	24170	6189	0.159	0.065	-0.78 /
$2C_6H_6$	11.3695(7)	92.029(4)			(0.134)			0.71
	12.7096(8)	90						
$Fe(S_2-C_6H_4Gm)_3(B3-C_6H_4CHO)2$ ·	13.0543(5)	64.290(1)	$P\overline{1}$	68054	14288	0.155	0.068	-1.20 /
1.5CHCl <sub>3</sub>	14.5919(5)	75.303(1)			(0.096)			2.85
	14.9567(5)	66.019(1)						
$Fe(S_2-Nx)_3(B3-C_6H_4CHO)_2^d$	19.333(4)	90	$P2_1/c$	35581	11158	0.147	0.068	-0.69 /
	21.574(4)	104.56(3)			(0.099)			0.50
	10.242(2)	90						
Fe(S <sub>2</sub> -Nx) <sub>2</sub> ((S-n-C4H9)2Gm)(B3-	14.523(3)	90	P21212	15451	3569	0.179	0.80	-0.48 /
$C_6H_4CHO)_2^d$	16.270(3)	90			(0.134)			0.75
	8.216(2)	90						
Fe(S2-Nx) <sub>2</sub> ((S-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Gm)(B3-	8.2100(16)	83.06(3)	$P\overline{1}$	25686	11413	0.199	0.084	-1.11 /
$C_6H_4IZD)2\cdot 2(CD_3)_2SO^d$	17.740(4)	84.51(3)			(0.058)			2.94
	20.250(4)	88.43(3)						
Fe((meta-HOOCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S) <sub>2</sub> Gm) <sub>3</sub> (Bn-	10.9899(7)	118.551(5)	$P\overline{1}$	14932	8335	0.194	0.070	-0.74 /
$C_{4}H_{9})_{2}$	17.6868(14)	100.694(5)			(0.082)			1.02
	17.9241(12)	90.810(5)						
FeBd <sub>2</sub> ((meta-	12.4070(15)	91.033(3)	$P\overline{1}$	21105	21105	0.194	0.075	-0.72 /
$HOOCC_6H_4S)_2Gm)(BF)_2 \cdot 0.75C_3H_6O$	19.114(2)	92.246(3)			(0.070)			2.59
	19.548(2)	90.094(3)						

<sup>a</sup> – Соединения, для которых проводились прецизионные исследования. <sup>b</sup> – Соединения, для которых получено теоретическое распределение функции ρ(**r**). <sup>c</sup> – Структура уточнена с помощью порошковой дифракции. <sup>d</sup> – Данные получены с помощью синхротронного излучения.