

УДК 548.31+541.63

© 1990 г.

## РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

*Зоркий П. М., Масунов А. Э.*

В обзоре представлены итоги прецизионных рентгенодифракционных исследований электронной плотности в органических кристаллах, выполненных в последние несколько лет. Обсуждены методы устранения и учета ошибок эксперимента, способы интерпретации результатов и особенности распределений деформационной электронной плотности в органических молекулах.

Библиография — 126 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1027
II. Получение экспериментальных распределений $\rho$ и $\delta\rho$	1028
III. Первичная интерпретация распределений электронной плотности	1030
IV. Тенденции в распределениях деформационной электронной плотности	1040

## I. ВВЕДЕНИЕ

Пространственное распределение электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  в кристалле изначально было основным результатом рентгеноструктурного анализа (РСА). Однако только к середине 60-х годов повышение точности эксперимента (автоматические дифрактометры), корректный учет систематических погрешностей, усовершенствование модели (анизотропные тепловые параметры), создание специальных комплексов программ позволили поставить вопрос о реальном физическом смысле асимметрии максимумов  $\rho$ .

В 1966—1967 гг. появились первые рентгеноструктурные исследования органических кристаллов, авторы которых претендовали на объективное описание деталей распределения электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  [1—5]. Это было связано с использованием в синтезе Фурье тепловых параметров, полученных из нейтронографических данных или данных о высокоугловом рассеянии рентгеновских лучей. Таким образом эффекты несферичности распределения валентных электронов удалось частично отделить от эффектов теплового движения. Перераспределение электронной плотности при образовании химических связей было представлено в виде деформационной электронной плотности  $\delta\rho(\mathbf{r})$ :

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} (F(\mathbf{q}) - \tilde{F}(\mathbf{q})) \exp(i\mathbf{r}\mathbf{q}), \quad (1)$$

где  $\rho_0$  — электронная плотность «прокристалла», построенного из сферически симметричных невзаимодействующих атомов, которые расположены и колеблются, как и в кристалле,  $\mathbf{q}$  — радиус-вектор узла обратной решетки,  $\tilde{F}(\mathbf{q})$  — структурные амплитуды «прокристалла»,  $F(\mathbf{q})$  — структурные амплитуды кристалла с начальными фазами, взятыми из  $\tilde{F}(\mathbf{q})$ .

И все же аппарат, которым располагали исследователи в 60-х годах, в лучшем случае давал лишь первое приближение к решению этой фундаментальной проблемы. В последующие годы усовершенствование различных аспектов методики получения функций  $\rho$  и  $\delta\rho$  позволило добиться воспроизводимых (близких в аналогичных случаях) результатов: в межатомном пространстве химически связанных атомов обычно обна-

руживались разумные по величине максимумы  $\delta\rho$ , обычно удавалось фиксировать и пики, соответствующие неподделанным электронным парам (НЭП), выявились закономерности распределения  $\delta\rho$  в областях вродородных связей.

Итоги изучения зарядовых распределений в органических кристаллах за период с 1966 по 1984 г. были суммированы в обзоре [6]. В последние годы были сделаны новые, имеющие принципиальное значение шаги в этой области исследований. Здесь имеется в виду 1) усовершенствование методики получения экспериментальных данных, 2) прогресс в интерпретации получаемых распределений  $\rho$ , 3) накопление сведений о распределениях  $\delta\rho$  для разнообразных химических соединений, что позволяет успешно обсуждать тонкие особенности химических связей. Цель настоящего обзора состоит в последовательном обсуждении этих трех аспектов новейших работ по прецизионному РСА органических кристаллов. Основной итог рассматриваемых исследований, по-видимому, заключается в том, что, если ранее изучалась главным образом качественная сторона дела, то теперь появляется возможность гарантировать количественную достоверность обсуждаемых деталей зарядовых распределений.

## II. ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ $\rho$ И $\delta\rho$

Особенности прецизионного рентгенографического эксперимента, принципы построения распределений  $\rho$  и  $\delta\rho$ , а также погрешности этих распределений рассмотрены в обзоре [7]. Ниже перечислены некоторые методики, снижающие погрешности при получении экспериментальных данных и их последующей обработке, и приведены новейшие примеры их применения, демонстрирующие сильную чувствительность карт  $\delta\rho$  к такой коррекции. Широкое использование функции  $\delta\rho$  обусловлено двумя причинами. Во-первых, разность двух сходящихся рядов (1) сходится быстрее каждого из них, поэтому обрыв ряда влияет на  $\delta\rho$  меньше, чем на  $\rho$ . Во-вторых, распределение  $\rho$  нуждается в том или ином способе первичной интерпретации [8], а распределение  $\delta\rho$  является уже результатом одного из вариантов такой интерпретации.

Для получения  $\rho$  необходим прежде всего корректный пересчет экспериментальных интенсивностей в модули структурных амплитуд, сопровождающийся внесением ряда поправок на систематические ошибки эксперимента [7]. Это, например, учет аномального и теплового диффузного рассеяния, экстинкции и поглощения.

Учет аномального рассеяния необходим при наличии атомов тяжелых элементов, а в их отсутствие обычно не проводится. Так, в случае серы (тиомочевина) он мало изменяет  $\delta\rho$  [9]. Весьма важен [10] учет теплового диффузного рассеяния. Без такого учета тепловые параметры атомов оказываются заниженными (в щавелевой кислоте, например, на 12%), но это не отражается на качественных особенностях распределений  $\delta\rho$  в области химических связей и неподделанных пар [11].

Труднее всего учесть вклад экстинкции. Хотя в настоящее время известны методы ее учета, для монокристаллов разного размера и формы внесение соответствующих поправок приводит к заметным различиям в высоте и положении максимумов  $\delta\rho$  [12]. Высокая интенсивность и малая длина волны синхротронного излучения позволяют исследовать монокристаллы диаметром меньше 0,1 мм. Малый размер кристаллов уменьшает влияние экстинкции и поглощения [13]. Эти и другие преимущества синхротронного излучения (возможность уменьшения аномального рассеяния при модификации длины волны, повышенная точность анализа профиля пика благодаря малой расходимости пучка) делают весьма перспективным его использование в прецизионном рентгеноструктурном анализе.

Значительные изменения на картах  $\delta\rho$  (особенно вблизи ядер) происходят даже при небольших изменениях масштабного множителя, поэтому его уточнение проводят отдельно, по всему массиву структурных

амплитуд, фиксируя остальные варьируемые параметры. В последнее время используется также альтернативный путь — определение масштабного множителя по данным дифракции жестких  $\gamma$ -лучей [14] или по данным нейтронографии [15].

Как уже было сказано, распределение  $\delta\rho$  меньше подвержено влиянию обрыва ряда, чем распределение  $\rho$ , но в случае  $\delta\rho$  труднее внести соответствующую поправку. В перспективе для решения этой проблемы (как для  $\rho$ , так и для  $\delta\rho$ ) можно отказаться от традиционного метода Фурье, заменив его методом максимизации энтропии. Последний позволяет также снизить роль случайных ошибок, что приводит к увеличению разрешения карт электронной плотности [16, 17]. Сущность метода [18] заключается в том, что коэффициенты ряда, которые соответствуют слабым отражениям и в обычной схеме РСА принимаются равными нулю, находятся из условия:

$$S = - \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{F(000)} \ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{F(000)} dV \rightarrow \max.$$

Здесь функция  $\rho(\mathbf{r})$  рассматривается как распределение плотности вероятности, и из всех распределений, согласующихся с имеющейся информацией, выбирается наилучшее. Реализация такой процедуры требует, однако, большого количества машинного времени [16].

До сих пор мы говорили об усовершенствовании определения модулей структурных амплитуд. Другая возможность уточнения получаемых из дифракционного эксперимента распределений  $\rho$  состоит в усовершенствовании расчета начальных фаз. В стандартном РСА их расщипывают в анизотропном гармоническом приближении сферически рассеивающих атомов. Для получения прецизионных распределений  $\rho$  используются более совершенные модели: метод  $L$ -оболочки (метод расщепленного атома),  $\kappa$ -метод, двухцентровые модели зарядовых облаков на связях и неподеленных парах (Стюарт, Хеллнер), различные варианты мультипольных моделей (Коппенз, Хиршфельд, Стюарт, Цирельсон). Все эти методы, упомянутые в порядке усложнения, описаны в обзоре [7]. На примере  $\gamma$ -аминобутановой кислоты была подтверждена [19] важность учета ангармонизма тепловых колебаний. В работах [20, 21] проведено сравнение перечисленных методов.

В наиболее сложных (и благодаря этому наиболее гибких) из перечисленных моделей содержится значительное число параметров, достигая порой числа доступных независимых структурных амплитуд. Поэтому возникает задача устранения корреляций между этими параметрами. Здесь помогает использование нейтронографических и спектральных данных, а также наложение дополнительных физических условий, в частности установление связи распределения  $\rho$  с однодетерминантной волновой функцией кристалла. Один из новых примеров такого подхода дает работа [22].

Относительно новым шагом является использование экспериментально измеренных начальных фаз. Как известно, для этого можно использовать эффект аномального рассеяния. В последние годы такие работы были реализованы. В случае присутствия тяжелых атомов оптимизировать аномальное рассеяние позволяет подстройка длины волны синхротронного излучения [23]. Предложено также [24] определять начальные фазы по измерениям интенсивностей на двух длинах волн, близких к характеристической, причем длина волны рентгеновских лучей, генерируемых электронным пучком непосредственно в исследуемом кристалле, определяется углом падения электронов по отношению к узловой плоскости. Этот способ применим и для веществ, не содержащих тяжелых атомов, например, для кислородсодержащих органических соединений.

Практическое применение [12, 25, 26] получил метод, основанный на анализе профилей трехволновой дифракции в условиях эффекта Реннингера (интерференция при выводе в отражающее положение одновременно двух серий плоскостей). Этот метод позволяет экспери-

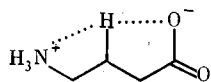
ментально измерить начальные фазы некоторых рефлексов. Прецизионное исследование кристалла Si (с измерением интенсивностей и определением начальных фаз «запрещенных» отражений) позволило на порядок повысить точность определения  $\delta\rho$  (среднеквадратичная погрешность  $\sigma(\delta\rho) \approx 0,005 \text{ е/Å}^3$ ) [25] и выявить на карте псевдостатического распределения  $\delta\rho$  тонкий эффект раздвоения пика на связи Si—Si [26].

По-видимому, экспериментальное определение начальных фаз на основе трехволновой дифракции представляет собой наиболее перспективное направление подобных исследований. Однако, несмотря на явные преимущества перечисленных прямых экспериментальных методов измерения начальных фаз, они пока остаются слишком сложными, чтобы можно было надеяться на их быстрое и широкое распространение.

### III. ПЕРВИЧНАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Распределение полной электронной плотности в принципе содержит исчерпывающую информацию о природе внутри- и межмолекулярных взаимодействий [10] (а также обо всех одноэлектронных свойствах системы [7]), однако ее непосредственная интерпретация затруднена [8]. Для удобства использования такой информации вводят вспомогательные приемы и понятия, которые будут рассмотрены в настоящем разделе (на примерах, взятых из работ последних лет).

Простейшими численными характеристиками континуальных распределений  $\rho$  являются эффективные точечные моменты, в частности заряды атомов и связей. Они могут быть получены не только на стадии уточнения (в модели мультипольных псевдоатомов или зарядовых облаков), но и позже — из построенного распределения  $\delta\rho$ . Например, в работе [27] предложено аппроксимировать пики  $\delta\rho$  эллипсоидами вращения и вычислять заряд на связи интегрированием по объему этого эллипсоида, а в работе [28] сравниваются различные способы разделения  $\delta\rho$  на вклады, соответствующие отдельным атомам. Заряды атомов оказываются полезными при расчете свойств кристалла (например, при вычислении градиентов электростатического поля на ядрах [7] или кулоновской части межмолекулярного взаимодействия [6]) и при анализе «электронного строения» молекул. Так, использование псевдоатомных зарядов, определяемых из дифракционных данных, позволило зафиксировать индуктивный эффект в молекулах барбитала [29] и тетрафтортерефталонитрила [30], необычный метиленовый Н-мостик в  $\gamma$ -аминобутановой кислоте [9]:



Для ослабления зависимости величины эффективного заряда атома от метода разбиения континуального распределения недавно было предложено [31] ставить в соответствие каждому атому заряд «локальной области», определяемый как сумма эффективных зарядов на данном атоме и на непосредственно связанных с ним соседних атомах. Такой подход дает более «разумные» величины. Например, атомы С ароматического ядра в ионе налоксина  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{NO}_4^+$  оказываются несущими больший по величине отрицательный заряд, чем алифатические атомы С, причем ближайшие соседи атомов N и O несут наибольший отрицательный заряд.

Псевдоатомные моменты можно использовать также для того, чтобы приблизить параметрическое описание  $\rho$  к орбитальным представлениям [32]. Вычисление электронных заселенностей  $d$ -орбиталей атома  $\text{Fe}^{2+}$  в порфириновом комплексе с помощью мультипольной модели дало значения, близкие к ожидавшимся для высокоспиновой конфигурации  $^5F_{2g}$ . Наблюдаемые отклонения указывают на наличие дативных

связей с лигандами [33]. Более общий подход состоит в применении валентных форм-факторов, т. е. атомных факторов рассеяния, учитывающих валентное состояние и не усредненных по ориентациям; этот подход дает также заселенности  $p$ -орбиталей [34].

Другой путь интерпретации распределения  $\rho$  в химических терминах открывает метод матрицы плотности [7]. В этом методе вычисление элементов матрицы зарядов-порядков связей производится подгонкой под рентгеновские данные. Однозначность расчета достигается наложением дополнительного условия минимизации функционала энергии [35]. Однако конечность базисного набора позволяет получить удовлетворительные результаты и без такого требования [36]. Альтернативный способ нахождения волновой функции из распределения  $\rho^{\text{стат}}$  описан в конце данного раздела.

Жесткость мультипольных псевдоатомов [7] (т. е. независимость заселенностей от тепловых параметров) дает возможность отделить эффекты химических связей от теплового «размытия»  $\rho$  и построить псевдостатическую электронную плотность  $\rho^{\text{стат}}$ . При полной адекватности такого построения результат не должен зависеть от температуры проведения эксперимента. Добиться этого пока не удается [37]. Более подробный анализ влияния теплового движения на распределение  $\rho$  дан в работах [38—40].

По мнению некоторых исследователей, наиболее наглядной формой представления результатов прецизионного РСА являются электростатический потенциал  $\phi$  и деформационный электростатический потенциал  $\delta\phi$  [41]. Приложение этого метода к органическим кристаллам весьма плодотворно при анализе эффектов химической связи, межмолекулярного взаимодействия и реакционной способности. Эти вопросы обсуждаются в обзорах [42, 43]; там можно найти основные формулы.

Отметим последние работы в этой области. В исследовании [44] на примере дициандиамида предложен и осуществлен метод разделения кристаллического пространства на молекулы с помощью принципа электронеutralности. В работе [45] карты распределения  $\delta\phi$  в молекуле  $C_{12}H_8N_2$  позволили выявить наиболее слабую связь в циклопропановом кольце: в то время как на других связях деформационный потенциал  $\delta\phi$  имеет отрицательный минимум, на этой связи он близок к нулю. Это согласуется с химическими свойствами: уже при комнатной температуре вещество претерпевает мономолекулярную изомеризацию с разрывом указанной связи.

Изучение фосфорилэтаноламина  $C_2H_5NO_2P$  [46] показало, что большой по абсолютной величине отрицательный потенциал в области эфирного атома кислорода фосфатной группы не насыщается даже при образовании Н-связи другим атомом кислорода той же группы. Слой, составленный из таких молекул, служит моделью фосфолипидной мембраны и вблизи поверхности имеет области положительного и отрицательного потенциала, что позволяет молекулам слоя образовывать Н-связи как с донорами, так и с акцепторами. Такая «амфотерность» не была предсказана в квантовохимических расчетах изолированной молекулы.

Исследование молекулярного комплекса тиомочевины с парабановой кислотой  $CH_4N_2S \cdot C_3H_2N_2O_3$  [47] позволило выявить в распределении  $\phi$  седловые точки примерно равной высоты в областях Н-связей  $N-H \dots O$  и  $N-H \dots S$ , образованных молекулами одного слоя. На этом основании был сделан вывод о близости энергии этих двух связей, несмотря на значительную разницу их длины (0,27 Å). Показано также, что взаимодействие молекул разных слоев осуществляется не за счет переноса заряда, а посредством коротких контактов между атомами S и связями C—C: в этой области находится широкая седловина распределения  $\phi$ .

Электростатический потенциал молекулы позволяет корректно судить о ее межмолекулярных взаимодействиях лишь в тех случаях, когда в электростатических силах преобладают взаимодействия с участием монополей (например, при протонировании). Для характеристики взаи-

модействия с полярной незаряженной молекулой более пригоден «дипольный электростатический потенциал» [48], который описывает оптимальную ориентацию и энергию единичного диполя, находящегося в некоторой точке электронного распределения (в частности, на ван-дер-ваальсовой поверхности молекулы). Такие карты показывают, например, что предпочтительное направление приближения нуклеофила к молекуле формальдегида не лежит в плоскости этой молекулы [48].

К методу электростатического потенциала близок метод плотности силы [49], который состоит в анализе распределения модуля плотности электростатической силы  $f_A(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})/(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)^2$ , действующей на ядро А, расположенное в точке  $\mathbf{R}_A$ , со стороны электронной плотности в точке  $\mathbf{r}$  и уменьшающей (или усиливающей) дестабилизирующее отталкивание от других ядер. Например, в молекуле  $N_2$  функция  $f_N(\mathbf{r})$  имеет пики в центре связи (стабилизация) и на ее продолжении позади рассматриваемого атома (дестабилизация). В молекуле LiF аналогичные пики  $f_F(\mathbf{r})$  смещены к ядру F, а  $f_{Li}(\mathbf{r})$  имеет единственный пик, совпадающий с центром атома F. Помимо различий ковалентной и ионной связей, метод плотности силы позволяет исследовать характер химической связи в сложных полициклических структурах.

Однако анализ распределений  $\rho$  и  $f$ , как и использование локальных (эффективных) электростатических характеристик, по-видимому, решает лишь ограниченный круг специфических задач. Наиболее универсальным и широко распространенным средством первичной интерпретации распределения  $\rho$  является функция деформационной электронной плотности  $\delta\rho$ , весьма чувствительная к деталям электронного строения молекул и кристаллов. Области положительных значений  $\delta\rho$  — это те области, в которых происходит накопление электронной плотности по сравнению с прокристаллом, состоящим из несвязанных атомов. Однако отсутствие положительных максимумов  $\delta\rho$  на связях (и даже отрицательные значения  $\delta\rho$ ), как это бывает иногда в случае связей, образованных электроотрицательными атомами (N, O, F и др.), отнюдь не означает отсутствие связи.

Одна из причин таких аномалий заключается в том, что тепловое движение «размывает» картину  $\delta\rho$ . Так, в кристаллах *n*-нитропиридин-N-оксида  $C_5H_4N_2O_2$ , [50] в области связи  $\text{N} \rightarrow \text{O}$  и неподеленных пар атома O динамическая функция  $\delta\rho$  имеет небольшие значения, а на картах, построенных с помощью мультипольного разложения и дающих псевдостатическую картину, в этих областях появляются значительные пики. Кроме того, процедура высокоуглового уточнения тепловых параметров может приводить к сглаживанию анизотропии электронного распределения. Этот эффект особенно сильно понижает высоту пиков НЭП, которые расположены ближе к ядру, чем пики на связях [51].

Однако определяющее влияние на высоту пика  $\delta\rho$  оказывает тип связи. В работе [52] в терминах гибридных орбиталей (ГО) перечислены причины перераспределения электронной плотности, обусловленные подготовкой атомов промолекулы к связыванию (промотирование электронов, ориентация, поляризация и гибридизация орбиталей) и собственно образованием связей (интерференция орбиталей и перенос заряда).

Рассмотрим сначала эффекты, обусловленные образованием связей. Для связи между атомами 1 и 2 связывающая молекулярная орбиталь, образованная однократно заселенными ГО  $\psi_1$  и  $\psi_2$ , в приближении МО ЛКАО имеет вид

$$\Psi = (1 + 2\lambda S + \lambda^2)^{-1/2} (\psi_1 + \lambda \psi_2),$$

где  $S$  — интеграл перекрывания. Электронная плотность этой орбитали равна

$$\begin{aligned} \rho_{\text{МО}} &= 2\Psi^2 = (1 + 2\lambda S + \lambda^2)^{-1} (2\psi_1^2 + 2\lambda^2\psi_2^2 + 4\lambda\psi_1\psi_2) = \\ &= (\psi_1^2 + \psi_2^2) + (1 + 2\lambda S + \lambda^2)^{-1} (4\lambda\psi_1\psi_2 - 2\lambda S(\psi_1^2 + \psi_2^2)) + \\ &\quad + (1 + 2\lambda S + \lambda^2)^{-1} (1 - \lambda^2) (\psi_1^2 - \psi_2^2) = \rho_0 + \Delta\rho_i + \Delta\rho_{ct}. \end{aligned}$$

Для ГО, близких по энергии,  $\lambda \approx 1$  и  $\Delta\rho_{ct} \approx 0$ . Тогда деформационная плотность равна  $\Delta\rho_i$  и в точке максимума приблизительно пропорциональна плотности перекрывания  $\psi_1\psi_2$ . Этот эффект по аналогии с взаимодействием световых волн называют интерференцией. С увеличением длины связи плотность перекрывания, а значит, и величина  $\Delta\rho_i$  уменьшаются. Кроме того, при больших длинах связи (особенно между атомами переходных металлов) заметный вклад в уменьшение  $\Delta\rho_i$  вносит корреляция электронов, не учитываемая в методе МО [51].

Если взаимодействующие ГО одинаковы, величина  $\Delta\rho_i$  максимальна в середине связи. Если же они близки по энергии, но имеют различную пространственную протяженность, наибольшая плотность перекрывания (и максимум  $\Delta\rho_i$ ) достигается ближе к центру более компактной орбитали. Еще большие изменения электронной плотности вызывают различия орбитальных энергий. Энергия ГО уменьшается с увеличением ее электроотрицательности и  $s$ -характера. Если энергия  $\psi_2$  больше энергии  $\psi_1$ , то  $\lambda < 1$  и возникает эффект переноса заряда  $\Delta\rho_{ct} \sim \psi_1^2 - \psi_2^2$ . В итоге пик  $\Delta\rho$  смещается в сторону атома 1.

Рассмотрим теперь гипотетическое перераспределение электронной плотности промолекулы при переходе атомов в валентное состояние (т. е. при подготовке атомов к образованию связи). Согласно концепции гибридизации, при образовании ГО с участием атомных  $s$ - и  $p$ -орбиталей происходит изменение заселенностей  $n_s$  и  $n_p$  (промотирование электронов с  $s$ -подуровня на  $p$ -подуровень). В частности, в случае идеальной  $sp^3$ -гибридизации для атома С  $n_s = 2$ ,  $n_p = 2/3$ ,  $n_s' = n_p' = 1$ , для атома О  $n_s = 2$ ,  $n_p = 3/4$ ,  $n_s' = n_p' = 6/4$ . Это приводит к некоторому переносу электронной плотности сферического атома от его центра к периферии. Последующая ориентация ГО определяется ближайшими соседями атома в промолекуле и фиксирует как положение однократно заполненных ГО, участвующих в связях, так и двукратно заполненных ГО (т. е. неподеленных пар). После ориентации ГО изменение заселенности  $p$ -орбитали, направленной вдоль линии связи составит

$$\Delta n_p = 3/4 + 1/12(n_2 + n_3 + n_4) - n_p,$$

где численные коэффициенты соответствуют вкладам этой  $p$ -орбитали в  $sp^3$ -ГО с заселенностями  $n_i$ . Для атомов С и О  $\Delta n_p = 0,33$  и  $-0,17$ , т. е. между атомами С произойдет накопление  $p$ , между атомами О — уменьшение, а между атомами О и С электронная плотность сместится от О к С. В направлении НЭП всегда происходит накопление электронов

$$\Delta n_p' = 3/2 + 1/12(n_2 + n_3 + n_4) - n_p.$$

Однако описанная простая схема не учитывает некоторых достаточно важных эффектов. Например, под действием окружения атомные орбитали изменяют свою форму (поляризуются). В частности, при образовании связи  $1s$ -орбиталь атома Н немного сжимается. Кроме того, различия в электроотрицательности заместителей или стерические напряжения могут приводить к отклонению гибридных орбиталей от идеальных  $sp^3$ ,  $sp^2$  и  $sp$ . Наконец, заселенности взаимодействующих орбиталей могут отличаться от единицы. Так, в рассмотренном ниже димере  $Mn_2(CO)_{10}$  заселенность  $d$ -орбиталей, образующих связь  $Mn-Mn$ , уменьшается под влиянием поля лигандов, что и является основной причиной отсутствия пика  $\delta\rho$  на этой связи [51]. Но, несмотря на сделанные оговорки и эффекты, обусловленные образованием связей, высота пика  $\delta\rho_{\max}$  согласно данным [10] обычно симбатна величине  $n_p' - n_p$ ; это указывает на преобладание эффекта ориентации.

В работах [52, 53] для выделения в чистом виде эффекта химического связывания применялось вычитание из полной функции  $\rho$  суммы электронных плотностей ориентированных атомов  $\rho_0^{(or)}$ ; полученная функция была названа химической деформационной плотностью  $s\delta\rho = \rho - \rho_0^{(or)}$ .

При использовании функций  $s\delta\rho$  мы фактически отказываемся от универсального эталона сравнения. Следующий шаг в этом направле-

нии делается при введении «фрагментно-деформационной» плотности  $f\delta\rho$  [54], когда из полной функции  $\rho$  вычитают электронную плотность фрагментов. Карты  $f\delta\rho$  можно применять для изучения перераспределения электронов при взаимодействии реагирующих частиц.

В частности, при исследовании координационных соединений в качестве фрагментов естественно выделить центральный атом и лиганды. Так было сделано при квантовохимическом исследовании распределения  $\rho$  в молекуле  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  [54], показавшем, что взаимодействие молекулы CO с атомом металла приводит к оттоку плотности с оси C—O в область перпендикулярных этой линии  $p$ -орбиталей кислорода и углерода. Функция  $f\delta\rho$  позволяет наблюдать перераспределение электронов при образовании ковалентной связи между радикалами или молекулами. На карте  $f\delta\rho(\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}-2\text{Mn}(\text{CO})_5)$ , построенной [54] по результатам неэмпирических расчетов, можно видеть пик связи Mn—Mn, отсутствующий на картах  $\delta\rho$ , а также смещение неподеленных электронных пар атомов кислорода экваториальных групп CO в сторону «чужого» атома Mn, в то время как на картах  $\delta\rho$  различия электронных распределений аксиальных и экваториальных лигандов незаметны.

В [55] с помощью  $f\delta\rho$  показано, что при образовании донорно-акцепторной связи  $\text{H}_3\text{N}\rightarrow\text{BH}_3$  наблюдается, во-первых, значительное увеличение электронной плотности в области вытянутой вдоль этой связи  $p_\sigma$ -орбитали атома B с одновременным уменьшением плотности на соответствующей орбитали атома N и на амниачных атомах H ( $\sigma$ -донорное действие азота), во-вторых, небольшой переток плотности с перпендикулярной  $p_\pi$ -орбитали атома B на параллельно ориентированную орбиталь атома N ( $\pi$ -акцепторный эффект).

Приведенные примеры квантовохимических расчетов свидетельствуют о возможности эффективного использования функции  $f\delta\rho$  и при первичной интерпретации экспериментально полученных распределений  $\rho$ .

С помощью разностных функций можно выявить и перераспределение электронов под действием внешних сил. Так, изменение электронной плотности в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  под действием внешнего однородного электростатического поля демонстрируют карты «поляризационной» деформационной плотности  $p\delta\rho$  [56]. А для выявления эффектов ионного окружения в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  и ионе  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  были построены распределения «двойной» деформационной плотности  $d\delta\rho = \delta\rho' - \delta\rho$ , причем распределения  $\delta\rho'$  получены неэмпирическим расчетом с моделированием влияния кристаллической структуры точечными зарядами [57].

При исследовании межмолекулярных взаимодействий (в том числе водородных связей и других специфических контактов) может оказаться полезной «молекулярно-деформационная» плотность  $m\delta\rho$  (разность экспериментальной функции  $\rho$  в молекулярном кристалле и суперпозиции молекулярных распределений  $\rho$ , вычисленных для экспериментально найденной геометрии молекул). Карты  $m\delta\rho$ , построенные для формамиды [58] и щавелевой кислоты [59], отражают влияние межмолекулярных взаимодействий не только на атомы, участвующие в водородных связях, но и на внутренние части молекулы.

Принципиально иной и весьма перспективный способ первичной интерпретации функции  $\rho$  — топологический анализ — развит в работах Бейдера с сотр. (см. [60—62] и библиографию в них); этот метод дает одно из возможных обоснований качественных понятий классической теории строения молекул. Ниже изложены основы теории Бейдера и рассмотрены результаты новейших исследований его группы, а также первые приложения этого подхода к экспериментальным распределениям  $\rho$ .

Топологические свойства функции  $\rho(\mathbf{r})$  выявляются при анализе векторного поля градиента  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ . При этом используется ряд вспомогательных понятий (их иллюстрирует рис. 1, где в качестве примера представлено векторное поле молекулы  $\text{CH}_2=\text{CHF}$ ).

1. Поверхность  $S$ , в каждой точке которой поток вектора градиента



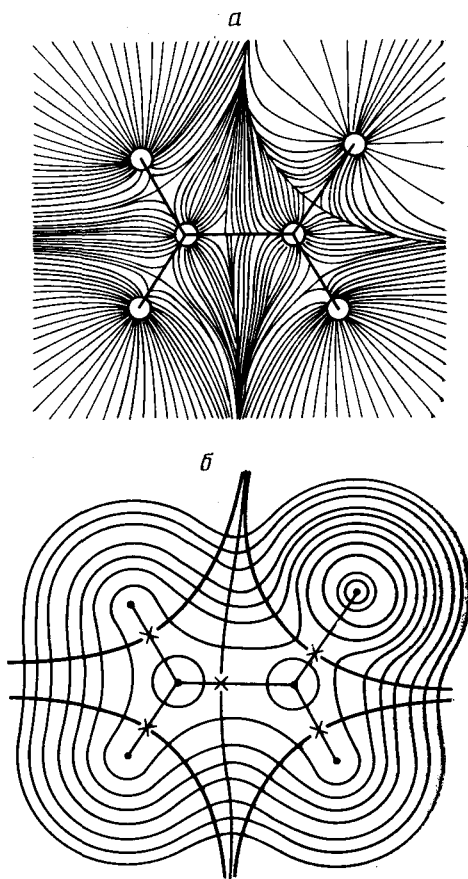
равен нулю (т. е.  $\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0$ , где  $\mathbf{n}$  — нормаль), называется поверхностью нулевого потока.

2. Кривую, касательная к которой во всякой точке совпадает с направлением градиентного вектора, называют траекторией или градиентной линией. Каждая траектория является одним из решений уравнения  $d\mathbf{r}(s)/ds = \nabla\rho(\mathbf{r}(s))$  и задается формулой

$$\mathbf{r}(s) = \mathbf{r}_0 + \int_0^s \nabla\rho(\mathbf{r}(t)) dt.$$

3. Точка, в которой градиент  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  обращается в нуль, называется критической (точка  $\mathbf{r}_c$ ). Такая точка характеризуется рангом  $\lambda$  и признаком  $\sigma$ . Ранг  $\lambda$  равен числу ненулевых значений матрицы кривизны (гессиана) с элементами  $H_{ij} = (\partial^2\rho/\partial r_i \partial r_j)|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_c}$ , а признак  $\sigma$  представляет собой разность между числом положительных и числом отрицательных собственных значений.

Рис. 1. Топологический анализ векторного поля молекулы  $\text{CH}_2=\text{CHF}$  (сечение, совпадающее с плоскостью молекулы): а — показаны градиентные линии, заканчивающиеся в атомных ядрах, линии связи и поверхности нулевого потока, разделяющие бассейны атомов; б — показаны критические точки  $(3, -3)$  и  $(3, -1)$ , линии связи и поверхности нулевого потока на фоне распределения электронной плотности



Критические точки  $(\lambda, \sigma)$ , для которых  $\lambda < 3$ , являются вырожденными (неустойчивыми): при всяком изменении функции  $\rho(\mathbf{r})$ , вызванном смещением ядер, эти точки либо исчезают, либо распадаются на некоторое число невырожденных (устойчивых) критических точек. Такие точки встречаются редко, но играют важную роль, поскольку указывают на возможность структурных изменений в системе.

Невырожденные критические точки (для которых  $\lambda = 3$ ) могут относиться к одному из четырех типов:  $(3, -3)$  (максимумы),  $(3, -1)$  и  $(3, +1)$  (седловые точки),  $(3, +3)$  (минимумы).

Критическая точка типа  $(3, -3)$  представляет собой совокупность концов ( $s \rightarrow \infty$ ) градиентных траекторий, не лежащих на поверхностях  $S$ ; таким точкам приписывается роль «стоков» (аттракторов) векторно-

го поля  $\nabla\rho$ . Множество траекторий, заканчивающихся в данном аттракторе, образует «бассейн» этого аттрактора. Два соседних бассейна разделены поверхностью  $S$ , на которой находится критическая точка типа  $(3, -1)$  (точка перевала). В критических точках  $(3, -1)$  заканчиваются траектории, лежащие на поверхностях  $S$ ; из каждой такой точки исходит также пара траекторий, заканчивающихся в двух соседних аттракторах и образующих «линию связи». Вдоль такой линии электронная плотность  $\rho$  максимальна, т. е. малые смещения, перпендикулярные этой линии, приводят к уменьшению  $\rho$ .

В теории Бейдера предполагается, что максимумы функции  $\rho$  совпадают с атомными ядрами<sup>1</sup>. Тогда ядра оказываются соединены линиями связи; совокупность ядер и линий связи образует молекулярный граф. Атом определяется как объединение аттрактора (ядра) и его бассейна.

Теория Бейдера включает также анализ «структурной устойчивости» молекулярных систем, описание которого выходит за рамки задач настоящего обзора.

В литературе описаны [64, 65] различные способы выделения атомов в молекуле. Однако условие выполнения принципа наименьшего действия не только для всей системы (молекулы), но и для ее подсистем (атомов) требует ограничения атомов поверхностями нулевого потока, как это делается в теории Бейдера. В этом случае атом в молекуле описывается теми же уравнениями движения и теоремами (например, теоремой вириала или теоремой Эренфеста), которые применимы к полной системе. Любое свойство атома (заряд, дипольный момент, кинетическая и потенциальная энергии) вычисляется как среднее значение одностатистического оператора, но не по всему пространству, а лишь по объему атомного бассейна.

Топографические характеристики, предложенные Бейдером, позволяют также описать важные свойства межатомных связей. Отношение длины линии связи ( $l$ ) к длине межъядерного вектора и расстояние от соответствующей критической точки  $(3, -1)$  до этого вектора служат мерой искривления связи в молекулах со стерическими напряжениями или в неравновесных молекулярных системах. Степень углового напряжения измеряется разностью угла между линиями связей и угла между осями связей.

Энергия связи  $AB$  определяется как  $E_{AB} = \alpha N_{AB} / (R_A - R_B)^2$ , где  $\alpha$  — безразмерный коэффициент (считается, что он равен 3 для связей в алканах),  $N_{AB}$  — мера числа электронов связи. Последняя величина для свободных атомов принимается равной нулю, а для деформированных атомов в молекуле  $N_{AB} = (\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B) \oint \rho(\mathbf{r}) \mathbf{n}_A(\mathbf{r}) dS_{AB}$ , где  $S_{AB}$  — площадь поверхности нулевого потока, разделяющей два бассейна, а  $\mathbf{n}_A(\mathbf{r})$  — единичный вектор нормали к  $S_{AB}$ , направленный от атома  $A$  наружу.

Важные выводы о характере связи можно сделать на основе анализа распределения  $\rho$  в области критической точки  $(3, -1)$ . По определению, в ней гессиан имеет два отрицательных ( $|\lambda_1| \geq |\lambda_2|$ ) и одно положительное ( $\lambda_3$ ) собственные значения, каждое из которых определяет кривизну  $\rho$  вдоль соответствующего собственного вектора, т. е. перпендикулярно связи ( $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ) и вдоль связи ( $\lambda_3$ ). По величине электронной плотности  $\rho(\mathbf{r}_c)$  в этой точке можно вычислить кратность ( $n$ ) связи C—C. Это делается путем интерполяции по значениям  $\rho(\mathbf{r}_c)$  в молекулах  $C_2H_6$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_2H_4$  и  $C_2H_2$ , для которых  $n=1; 1,5; 2$  и  $3$ . Соответствующая зависимость выражается формулой  $n = \exp(6,458(\rho_c - 0,252))$ .

<sup>1</sup> В недавнем неэмпирическом исследовании свободных кластеров  $Na_m$ ,  $m=2,4$  [63] обнаружены максимумы  $\rho$ , расположенные между ядрами, причем атомы  $Na$  образуют связи только через эти «псевдоатомы». По-видимому, такая особенность характерна для металлической связи, и следует ожидать, например, для кристаллов щелочных металлов и бериллия, экспериментального обнаружения максимумов  $\rho$  в центрах пустот шаровых упаковок.

Эллиптичность связи  $\epsilon$  (где  $\epsilon = (\lambda_1/\lambda_2) - 1$ ) является мерой отклонения распределения заряда вдоль связевой траектории от радиальной симметрии. Эта величина чувствительна к степени « $\pi$ -характера» связи. Если ординарная связь сопряжена с двойной, то для нее расчет дает  $n > 1$  и  $\epsilon > 0$ .

Наличие критической точки (3, -1) является, однако, лишь необходимым, но не достаточным условием существования ковалентной связи между двумя атомами: такие точки есть в ионных парах, в молекулярных комплексах с водородными связями и с переносом заряда, а также в промолекулах. В качестве достаточного условия постулируется преобладание в межъядерной области потенциальной энергии электронов (отрицательной по знаку) над положительной кинетической энергией. Этот эмпирический постулат может иметь различные математические выражения. Бейдер для этой цели использует «функцию зарядовой концентрации»:  $g = -\nabla^2 \rho$ , где  $\nabla^2 \rho$  — лапласиан электронной плотности ( $\nabla^2 \rho = \partial^2 \rho / \partial x^2 + \partial^2 \rho / \partial y^2 + \partial^2 \rho / \partial z^2$ ), выражающий суммарную кривизну в точке с координатами  $x, y, z$  и равный, согласно теореме вириала, удвоенной сумме кинетической и полной энергии электронов в этой точке. Другие авторы [66] рассматривают полную энергию электронов (сумму кинетической и потенциальной энергий) в критической точке связи.

Если  $g(r_c) > 0$ , то величина  $\rho$  в критической точке превышает ее среднее значение в малой окрестности этой точки, т. е. в межъядерном пространстве происходит накопление заряда, и связь считается ковалентной. Единственным исключением является молекула  $F_2$ , что объясняется аномально высокой внутриатомной корреляцией электронов. Для ионной связи  $g(r_c) < 0$ . Здесь функция  $\rho$  обнаруживает плато в плоскости, перпендикулярной линии связи, а положительные значения  $g$  локализованы вблизи ядер по обе стороны от этой плоскости. Такая же картина наблюдается для водородных связей и ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Полезные результаты дает также более детальный топографический анализ функции  $g$ . В изолированном атоме максимальные значения  $g$  наблюдаются в точке ядра и на  $n-1$  концентрических сферах, где  $n$  — главное квантовое число. Поскольку здесь просматривается очевидная аналогия с оболочечной моделью атома, внешнюю сферу с повышенной зарядовой концентрацией называют валентной оболочкой. При образовании атомом химических связей валентная оболочка деформируется и утрачивает постоянство  $g$  в каждой своей точке; на ней появляются локальные максимумы  $g$ , т. е. двумерные аттракторы (2, -2), а между ними — седловые точки (2, 0). Траектории  $\nabla g$ , исходящие из седловых точек, делят валентную оболочку на двумерные бассейны, каждый из которых содержит по одному максимуму. Если в данном максимуме  $g > 0$ , то ему соответствует некоторая область повышенной зарядовой концентрации, т. е. область, где  $g > 0$  (очевидно, что такие области могут перекрываться).

По мнению Бейдера, анализ карт распределения функции  $g$  дает физическое обоснование концепции электронных пар. Более того, число, положение и размеры областей повышенной концентрации заряда согласуются с представлениями Гиллеспи [67] об отталкивании локализованных пар, объясняют теорию жестких и мягких кислот и оснований Пирсона [68], могут служить основой для определения направления электрофильной и нуклеофильной атаки и ориентации реагирующих молекул в начале реакции. Бейдер считает, что такой подход более корректен, чем обычно применяемые в настоящее время электростатические модели, поскольку сближающиеся молекулы «видят не заряды на атомах и не распределение электростатического потенциала, а систему центров локального разряжения и концентрации заряда, описываемую лапласианом электронной плотности». Поэтому оказываются весьма успешными предсказания внутри- и межмолекулярных взаимодействий, предполагающие взаимное притяжение областей с разным знаком  $g$ .

Так, минимум  $g$  на поверхности валентной оболочки карбонильного

атома С расположен в направлении, образующем угол  $110^\circ$  со связью  $C=O$ . В соответствии с этим в кристаллических структурах, содержащих укороченные контакты между кислородом и карбонильным углеродом, угол  $O \dots C=O$  обычно близок к этому значению.

При наличии в молекуле конкурирующих активных центров анализ функции  $g$  позволяет предсказать предпочтительное направление реакции. Для этого используется понятие «жесткости» активного центра [68]. Предпочтительным оказывается взаимодействие «подобного с подобным», т. е. более жесткого нуклеофила с более жестким электрофилом и наоборот. По Бейдеру жесткость нуклеофила (электрофила) возрастает при уменьшении расстояния максимума (минимума) от ядра, а также при возрастании абсолютной величины и кривизны  $g$  в экстремуме.

Подход, развиваемый Бейдером с сотр., в последнее время применяется для интерпретации результатов неэмпирических квантовохимических расчетов все более широкого круга молекулярных систем (углеводороды, карбокатионы, карбены, комплексные соединения, «нежесткие» молекулы, молекулярные димеры). С помощью этого подхода оказывается возможным исследовать межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи, эффекты сверхсопряжения и гетероароматичности. Показано [69], что свойства атомов и связей, влияние заместителей на положение критической точки можно связать с простыми орбитальными моделями. Несколько неожиданным является тот факт, что электронное распределение в промолекуле  $\rho_0$  содержит ценную химическую информацию: в частности, позволяет разделить молекулу на псевдоатомные фрагменты [70].

Ранее отмечалась перспективность бейдеровского подхода не только к теоретически вычисленным, но и к экспериментально определенным распределениям  $\rho(r)$ . Первые работы в этом направлении [71, 72] подтверждают такой вывод. На основе топографического анализа экспериментальной функции  $\rho$ , учитывающей специфические ограничения эксперимента, исследована молекула этана в кристалле [71]. В отличие от свободной молекулы здесь наблюдается ненулевая эллиптичность связи  $C-C$ , что можно трактовать как частичную двоевязанность, обусловленную влиянием окружения. Однако такой эффект можно объяснить и несовершенством методики: статическое распределение  $\rho$  молекулы рассматривается в виде суммы статической функции  $\rho_0$  промолекулы и динамической функции  $\delta\rho$ , что не дает возможности полностью исключить влияние теплового движения. В работе [72] для описания неклассических многоцентровых связей в псевдокубическом кластере  $V_4S_4$  была использована карта  $\nabla^2\rho$ . Выводы о ковалентности связей  $V-V$  и  $V-S$ , сделанные на ее основе, явились существенным дополнением к карте  $\delta\rho$ .

Таким образом, топографический анализ распределения  $\rho$  является мощным инструментом и выявляет большое число скрытых особенностей электронной плотности. Но, как и любой универсальный метод, он не позволяет в полной мере выявить химическую индивидуальность соединения. Взглянуть на эту индивидуальность с разных сторон помогает сравнение распределений  $\rho$  рассматриваемого вещества и его химических аналогов.

Необходимость количественного сравнения двух зарядовых распределений возникает и в других случаях (сравнение теории и эксперимента, сравнение результатов двух разных расчетов или двух экспериментальных исследований и т. п.). Такое сравнение может осуществляться на трех уровнях: 1) интегральном (итог выражается одним параметром), 2) локальным (итог представлен совокупностью величин), 3) континуальном (итогом сравнения является непрерывная функция).

Интегральной характеристикой молекулярного подобия служит индекс Кабо [73], который для изоэлектронных молекул можно свести к обобщенному критерию Поланского:

$$K_{12} = \frac{\int \rho_1 \rho_2 dV}{\left(\int \rho_1^2 dV\right)^{1/2} \left(\int \rho_2^2 dV\right)^{1/2}} \approx \frac{N}{2} \text{tr} (P_1 P_2),$$

где  $N$  — число электронов,  $P_1$ ,  $P_2$  — матрицы плотности молекул 1 и 2, записанные в одном базисе. Величина  $K_{12}$  зависит от способа наложения молекул. На основании индекса подобия реагентов и продуктов удается, например, предсказать стереоспецифичность перициклических реакций [74].

Не останавливаясь подробно на локальном сравнении распределений  $\rho$ , заметим лишь, что параметрами такого сравнения могут служить дискретные характеристики, перечисленные в начале раздела, или рассмотренные Бейдером свойства атомов и связей.

Континуальное сравнение наиболее информативно, однако чаще всего оно проводится на качественном уровне путем визуального сопоставления двух карт  $\delta\rho$ . Именно так были обнаружены, например, различия двух кристаллографически независимых молекул тиомочевины (причины различий не выявлены) [21] и трех кристаллов форстерита (причина — неадекватный учет по-разному проявившейся экстинкции) [12].

Более полный и объективный результат дает количественное континуальное сравнение путем построения карт разностной плотности. Однако даже при небольших различиях геометрических параметров сравниваемых молекулярных систем 1 и 2 такие построения становятся неоднозначными. Уже в простейшем примере, сравнивая две молекулы  $N_2$  с межъядерными расстояниями 1,09 и 1,11 Å, можно совместить либо центры масс, либо одну пару ядер. В первом случае на карте разностной плотности [75] видно накопление  $\rho$  между ядрами при их сближении, а во втором — накопление  $\rho$  в заядерной области, и в обоих случаях — пара мощных пиков (положительный и отрицательный), соответствующая смещениям ядер. Избежать последнего ложного эффекта и одновременно выявить два первых позволяет «точечная» обобщенно-разностная плотность  $\Delta\rho'$ , построенная в работе [75]:

$$\Delta\rho'(\mathbf{R}) = \rho_1(\mathbf{f}_1(\mathbf{r})) - \rho_2(\mathbf{f}_2(\mathbf{r}')).$$

Здесь  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$  — координаты соответствующих друг другу точек в молекулах 1 и 2,  $\mathbf{R} = \mathbf{f}(\mathbf{r})$  — функция замены переменных, отображающая координаты ядер первой молекулы  $\mathbf{r}_i$  на идеальным образом расположенные опорные точки  $\mathbf{R}_i$ . Интеграл  $\rho$  по объему молекулы, равный числу электронов, должен быть инвариантен относительно такой замены переменных:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 = \int \rho'(\mathbf{R}) d\mathbf{R}^3 = \int \rho''(\mathbf{f}(\mathbf{r})) \left| \frac{d^3 \mathbf{R}}{d^3 \mathbf{r}} \right| d\mathbf{r}^3.$$

Для учета этого обстоятельства была построена «объемная» обобщенно-разностная плотность  $\Delta\rho''$ :

$$\Delta\rho''(\mathbf{R}) = \rho_1(\mathbf{r}) \left| \frac{d^3 \mathbf{f}_1(\mathbf{r})}{d^3 \mathbf{r}} \right| - \rho_2(\mathbf{s}) \left| \frac{d^3 \mathbf{f}_2(\mathbf{r}')}{d^3 \mathbf{r}'} \right|,$$

где  $\left| \frac{d^3 \mathbf{f}_1(\mathbf{r})}{d^3 \mathbf{r}} \right|$  — определитель Якоби.

В случае молекулы  $N_2$  распределение  $\Delta\rho''$  при сближении ядер оказалось подобно  $\delta\rho$  и было интерпретировано как частичный переход электронов с  $p_\pi$ - на  $p_\sigma$ -орбитали. Аналогичное перераспределение электронов было отмечено и в случае этана при переходе из заслоненной в заторможенную конфигурацию. Этот эффект не проявляется при жестком вращении метильных групп и был обнаружен только с помощью обобщенно-разностных карт [75]. Существенный недостаток описанной работы — весьма искусственное и неоднозначное построение функции  $\mathbf{f}$  методом кусочно-линейной интерполяции вдоль каждой координаты в

декартовой системе. Это привело к разрывам на картах  $\Delta\rho''$  и зависимости величины  $\Delta\rho''$  от выбора направления осей.

Метод преобразования координат был использован также в работе [76] для решения задачи восстановления волновой функции по данным прецизионного РСА. Замена переменных оставляет ядра на месте и деформирует электронную плотность промолекулы  $\rho_0$  до полного совпадения с экспериментальной:

$$\rho(\mathbf{r}) = \left| \frac{d^3\mathbf{f}}{d^3\mathbf{r}} \right| \rho_0(\mathbf{f}(\mathbf{r})).$$

Найденное из этого условия преобразование  $\mathbf{f}$  применяется затем к волновой функции прокристалла для получения волновой функции кристалла. В качестве  $\mathbf{f}$  используется локально-масштабное преобразование, при котором  $\mathbf{r} \parallel \mathbf{f}(\mathbf{r})$ . Применяя описанный подход к задаче построения обобщенно-разностной плотности, можно обеспечить единственность функции замены переменных требованием полного совмещения электронных плотностей промолекул сравниваемых систем.

Иной способ количественного сравнения зарядовых распределений  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , где  $\omega = \rho, \varphi, \delta\rho, \delta\varphi, \nabla^2\rho$  и т. п., также обеспечивающий единственность функции  $\mathbf{f}$ , предложен в работе [77]. Отмечено, в частности, что при построении  $\mathbf{f}$  необходимо учитывать ряд обстоятельств, диктуемых физическим смыслом: движение околоядерной окрестности без деформации, сильную обусловленность изменений электронной плотности изменениями электростатического потенциала и сглаженный (не осциллирующий) характер этих изменений. Математически единственность функции  $\mathbf{f}$  обеспечивается минимизацией функционала, в качестве которого можно использовать меру деформации пространства [77] или информационную энтропию. При сравнении распределений  $\rho$  в системах 1 и 2 функцию  $\mathbf{f}$  удобно представить как гомеоморфизм, отображающий траектории  $\nabla\rho_1$  на траектории  $\nabla\rho_2$ . (Для молекул или молекулярных фрагментов, имеющих по Бейдеру [60] эквивалентную структуру, такой гомеоморфизм существует по определению.) В последнем случае имеет смысл потребовать, чтобы функция  $\mathbf{f}$  совмещала не только ядра, но и (или) другие критические точки, а также поверхности нулевого потока и линии связи.

Если сравнение проводится для интерпретации химических эффектов, необходимо учесть различие тепловых колебаний в сравниваемых системах. В рамках приближения Дебая—Валлера [7] это можно сделать двумя способами: построив псевдостатические плотности  $\rho^{\text{стат}}$  или размыв  $\rho_2$  тепловыми колебаниями, свойственными системе 1 (с помощью преобразования свертки) в рамках моделей мультипольного псевдоатома или твердого тела. Построенная функция  $\Delta\rho''$  будет отражать влияние окружения и заместителей на распределение  $\rho$  в молекулах [77].

Таким образом, количественное сравнение зарядовых распределений позволит (при соответствующем выборе объектов сравнения) всесторонне охарактеризовать химическую индивидуальность молекул и извлечь принципиально новую информацию из рентгеноструктурных данных.

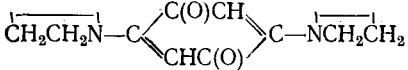
#### IV. ТЕНДЕНЦИИ В РАСПРЕДЕЛЕНИЯХ ДЕФОРМАЦИОННОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

К настоящему времени построение карт деформационной плотности осуществлено более чем для 120 органических соединений. Перечень, включающий 96 органических веществ, которые были исследованы таким образом, приведен в обзоре [6]. В таблице перечислены органические вещества, исследованные в самое последнее время (с 1983 по 1987 г.); среди них встречаются соединения, упоминавшиеся в обзоре [6], но в последнее время изученные повторно. Наиболее сложные структурные формулы соединений, фигурирующих в табл. 1, приведены на рис. 2.

Перечень изученных веществ

Валовая формула	Название вещества	Структурная формула	Структурный класс	Ссылки
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}^*$	Мочевина	$(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$	$P\bar{4}2_1m, Z = 2(2mm)$	[9]
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}^*$	Тиомочевина	$(\text{H}_2\text{N})_2\text{CS}$	$Pnma, Z = 4(m^2)$	[9, 21]
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$	Комплекс тиомочевины с парабановой кислотой	$(\text{H}_2\text{N})_2\text{CS} \cdot \overline{\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})}$	$P2_1/m, Z = 2(m, m)$	[47]
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$	Дигидрат $\alpha$ -щавелевой кислоты	$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c, Z = 2(1; 1)$	[11, 59, 78]
$\text{C}_2\text{H}_6\text{NO}_2 \cdot \text{Br}^-$	Бромид глицина	$[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}]^+\text{Br}^-$		[79]
$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	N-Метил-N'-метоксидазен-N-оксид	$\text{цис-CH}_3\text{ON}=\text{N}(\text{O})\text{CH}_3$	$P2_1/c, Z = 4(1)$	[80]
$\text{C}_3\text{H}_6\text{TeCl}_2$	Дихлорид диметилтеллура	$(\text{CH}_3)_2\text{TeCl}_2$	$P2_1/c, Z = 4(1)$	[81]
$\text{C}_5\text{O}_2\text{Cl}_3^- \cdot \text{C}_5\text{H}_6\text{NO}^+$	Трихлорацетат оксипиридиния	$\text{CCl}_3\text{COO}^-[\text{HN}(\text{CH})_4\text{COH}]^+$	Не приведен	[82]
$\text{C}_3\text{Cl}_3\text{P}$	бис-(Трихлорметил)трихлорфосфоран	$(\text{CCl}_3)_2\text{PCl}_3$	$R3m, Z = 6(3m)$	[83]
$\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	1,6-Диокса-2,5-диаза-6 $\alpha$ -тиопентален	См. рис. 2	Не приведен	[84]
$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$	2-Аминопропенонитрил	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{NH}_2$	$P2_12_12_1, Z = 8(1)$	[85]
$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$	Триметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$P\bar{3}, Z = 2$	[86]
$\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4$	2,4,5,6(1H,3H)-Пиримидинтетран (аллоксан)	$\overline{\text{NHC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})}$	$P4_12_12_1, Z = 4(1)$	[87]
$\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}^*$	2-Пиридон	$\overline{\text{NC}(\text{OH})}(\text{CH})_3\text{CH}$	$P2_12_12_1, Z = 4(1)$	[88]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$	2-Амино-5-хлорпиридин	$\text{H}_2\text{NCHNCHC}(\text{Cl})\text{CHCH}$	$P2_1/c, Z = 4(1)$	[89]
$\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}^+$	См. $\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$			
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	$\beta$ -DL-Арабиноза	См. рис. 2	$P2_1/c, Z = 4(1)$	[15]
$\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_4$	1,1,2,2-Этантетракарбонитрил	$(\text{CN})_2\text{CHCH}(\text{CN})_2$	$P2_1/c, Z = 2(1)$	[91]
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}^*$	4-Метилпиридин	$\overline{\text{CHCHNCHCHCHNCH}_3}$	$I4_1/a, Z = 8(2)$	[92]
$\text{C}_6\text{H}_8\text{F}_4$	1,1,4,4-Тетрафторциклогексан	$\overline{\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$	$Pnmm, Z = 2(2/m)$	[30, 93]
$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$	4,5,10,11-Тетраокса-1,2,7,8-тетрааза-трицикло[6.4.1.1 <sup>2,7</sup> ]тетрадекан	См. рис.2	$P\bar{4}, Z = 1(\bar{4})$	[95]

Таблица (окончание)

Валовая формула	Название вещества	Структурная формула	Структурный класс	Ссылки
$C_8D_2O_4F_4^*$	Пердейтеротетрафтортерефталевая кислота	$C_6F_4(COOD)_2$	$P\bar{1}$ , $Z = 1(\bar{1})$	[97]
$C_8N_2F_4^*$	Тетрафтортерефталодинитрил	$n-C_6F_4(CN)_2$	$Cmca$ , $Z = 4(2/m)$	[30, 98]
$C_{10}H_9N_2OSCl^*$	2-(2-Хлорбензоимино)-1,3-тиазолидин	См. рис. 2	$P2_1/c$ , $Z = 4(1)$	[84, 94]
$C_{10}H_{10}N_2O_2^*$	2,5-бис-(Этиленимино)-1,4-бензохинон		$P\bar{1}$ , $Z = 1(\bar{1})$	[99—101]
$C_{10}H_{12}Se^{1/2+} \cdot \frac{1}{2} AsF_6^-$	Гексафторарсенат бис-тетраметилтетраселенофульвалена	См. рис. 2	Не приведен	[96]
$C_{11}H_{12}N_2O_2S^*$	3-Бензимино-4-метил-1,2,4-оксатиозин	См. рис. 2	$P2_1/c$ , $Z = 4(1)$	[84, 94]
$C_{12}H_{11}N_2SiCl_3$	1-(Трихлорсилил)-1,2,3,4-тетрагидро-1,10-фенантролин	См. рис. 2	$P2_1/m$ , $Z = 2(m)$	[102]
$C_{13}H_8N_2$	Трицикло[4.4.1.0 <sup>1,6</sup> ]ундека-2,4,7,9-тетраен-11,11-дикарбонитрил	См. рис. 2	$P2_12_12_1$ , $Z = 4(1)$	[45]
$C_{18}H_{18}^*$	9-трет-Бутилантрацен		$P2_1/c$ , $Z = 4(1)$	[10, 103,
$C_{18}H_{18}$	9-трет-Бутил-9,10-дьюарантрацен		$P2_1/c$ , $Z = 4(1)$	104, 105]
$C_{19}H_{22}NO_4^+ \cdot Cl^- \cdot 2H_2O$	Гидрохлорид налоксина, дигидрат	См. рис. 2	Не приведен	[31]
$C_{20}H_{36} \cdot 0,86Ag$	Тетра-трет-бутилтетраэдриан	См. рис. 2	$P6_3/m$ , $Z = 6(\bar{1})$	[106]
$C_{20}H_{36}^*$	Тетра-трет-бутилциклобутадиеи	$C_4(mret-Bu)_4$	$C2/c$ , $Z = 4(1)$	[107]
$C_{24}H_{20}Si$	Тетрафенилкремний	$(C_6H_5)_4Si$	$P\bar{4}2_1c$ , $Z = 2(\bar{4})$	[108]
$C_{26}H_{22}P_2$	1,1-бис-(Фосфино)этен	$H_2C=C(PPh_2)_2$	Не приведен	[109]
$C_{26}H_{22}O_2P_2$	1,1-бис-(Фосфиноксидо)этен	$H_2C=C(POPh_2)_2$	Не приведен	[109]

\* Соединения, уже упоминавшиеся в обзоре [6], но повторно изученные.



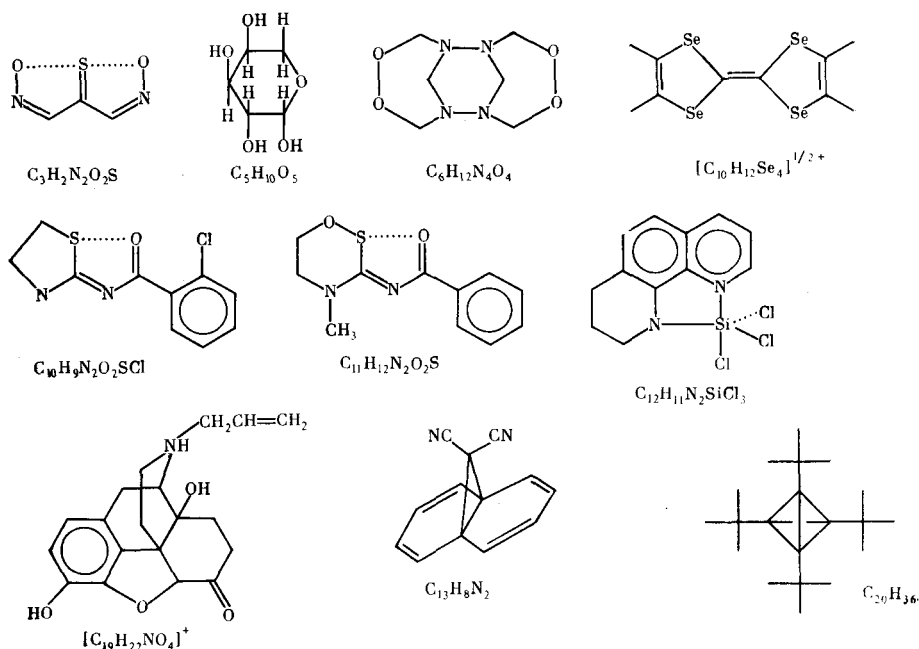


Рис. 2. Структурные формулы к табл. 1

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют отметить следующие качественные особенности распределений  $\delta\rho$ :

1) наличие пика на линии ковалентной связи (исключения оговорены ниже);

2) зависимость формы этого пика от  $\pi$ -характера связи;

3) смещение пика в сторону от оси связи в стерически напряженных системах;

4) асимметрия пика полярной связи;

5) смещение пиков электронодефицитных связей к биссектрисе валентного угла (вплоть до объединения этих пиков);

6) наличие одного или двух пиков в области неподеленных электронных пар (НЭП) гетероатомов;

7) небольшая деформация пика НЭП при образовании слабых и средних по силе водородных связей;

8) приближенная симметрия сильной водородной связи  $X-H \dots Y$  относительно центра отрезка  $XY$ .

**Высота пика ковалентной связи.** В общем случае высота пика  $\delta\rho_{\max}$  не является однозначной характеристикой прочности связи. Во-первых, различия условий эксперимента и способов уточнения (следствие отсутствия стандартных методик) приводят к зависимости результата от способа его получения [6]. Во-вторых, тепловые колебания молекул и атомов в разных структурах могут в разной степени «размывать» пики  $\delta\rho$ , а статические распределения  $\delta\rho$  вследствие недостаточно точного учета теплового движения зависят от температуры и использованной модели [21, 37]. В-третьих, в аспекте прочности связи заведомо некорректно сравнение деформационных плотностей на связях разного типа (например,  $O-O$  и  $N-N$ ) [87].

Однако различия величин  $\delta\rho_{\max}$  в одной молекуле могут свидетельствовать о неэквивалентности однотипных связей, что подтверждается как теоретически, так и экспериментально. Например, в случае 9-трет-бутилантрацена  $C_{18}H_{18}$  величины  $\delta\rho_{\max}$  приблизительно пропорциональны заселенностям перекрывания [10], вычисленным с помощью расширенного метода Хюккеля. В соединении  $C_{13}H_8N_2$  [45] чрезвычайно малая величина  $\delta\rho_{\max}$  на удлинённой мостиковой связи  $C-C$  указывает

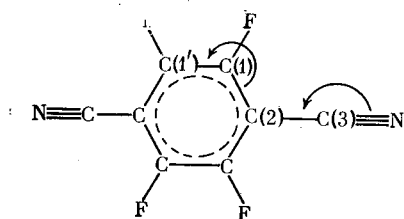
на то, что это самая слабая связь в молекуле. Такой вывод полностью подтверждается химическими свойствами.

В некоторых случаях величина  $\delta r_{\max}$  оказывается меньше уровня фона; тогда говорят об отсутствии пика на связи. В качестве примера в обзоре [6] была рассмотрена связь между инвертированными атомами углерода в производном пропеллана  $C_{17}H_{19}N$ , имеющая нормальную длину. Теория описывает такую связь с помощью  $sp^4$ -гибридных орбиталей, перекрывание которых действительно мало [110].

Причины систематического отсутствия пиков на связях типа C—F, O—O и некоторых других [7] указаны выше в гл. III. Иногда наблюдается также раздвоение пика на связях, образуемых атомом кремния (Si—Si [26], Si—Cl [102] и Si—C [108]).

**Форма пика ковалентной связи.** Ординарная, двойная и тройная связи различаются, помимо величины  $\delta r_{\max}$ , формой поверхностей равной деформационной плотности. В идеальном случае ординарная и тройная связи проявляются в виде пиков, имеющих форму эллипсоидов вращения (ось вращения вытянута вдоль оси связи) с различным отношением продольной и поперечной полуосей [111]. Пик двойной связи в этилене вытянут в направлении, перпендикулярном плоскости молекулы [112]. При чередовании в молекуле простых и кратных связей возникает сопряжение: плотность  $\pi$ -электронов смещается с кратной на ординарную связь (мезомерный эффект, обозначаемый в структурной формуле изогнутой стрелкой). Это находит отражение в форме пиков деформационной плоскости.

Характерным примером является тетрафтортерефталодинитрил  $C_8N_2F_4$  [30]:



Для поверхности  $0,1 \text{ e}/\text{\AA}^3$  мультипольного псевдостатического распределения  $\delta r$  форма пиков на различных связях характеризуется следующими величинами (в  $\text{\AA}$ ):

	C(1')—C(1)	C(1)—C(2)	C(2)—C(3)	C(3)—N
Максимальная ширина в плоскости молекулы ( $d_1$ )	0,89	0,89	0,93	1,30
Максимальная ширина в перпендикулярной плоскости ( $d_2$ )	1,41	1,28	1,02	1,23
Длина связи	1,38	1,40	1,43	1,15

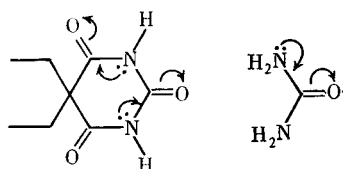
Размеры пиков подтверждают существующие представления о мезомерном эффекте и показывают, что  $\pi$ -характер связей монотонно убывает в ряду C(1')—C(1), C(1)—C(2), C(2)—C(3), так как величина  $d_2/d_1$  уменьшается (последнее подтверждается также увеличением длины связи). Это означает, что строение шестичленного кольца приближается к хиноидному, а линейного фрагмента C(2)C(3)N — к кумуленовому типу. Заметим, что динамическое распределение  $\delta r$  не проявляет описанных количественных закономерностей. Существование индуктивного эффекта (перенос электронной плотности от атомов C к атомам F и от атома C к атому N) следует из величин атомных зарядов: F —0,13; C(1) 0,13; C(2) 0,05; C(3) 0,11; N —0,15 е.

Альтернирование зарядов в цепочке из четырех атомов C, согласующееся с представлениями об индуктивном эффекте, обнаружено и в молекуле барбитала  $C_8H_{12}N_2O_3$  [113].

Полярные связи обнаруживают асимметрию пика  $\delta r$  относительно середины межъядерного отрезка A—X. Для ординарных связей, не име-

ющих  $\pi$ -компоненты, наблюдается следующая закономерность. Если полярность связи, измеряемая величиной  $\Delta q_{AX} = q_A - q_X$ , где  $q$  — атомный заряд, велика (порядка  $1e$ ), точка максимума  $\delta\rho$  смещена к ядру электроотрицательного атома X, причем в сторону ядра X функция  $\delta\rho$  убывает быстрее, чем в противоположном направлении<sup>2</sup>. В органических молекулах чисто ординарные и притом полярные связи встречаются редко; таких связей практически нет среди органических веществ, для которых имеются тщательно построенные карты  $\delta\rho$  (лишь в этом случае имеет смысл обсуждать столь тонкие подробности). Поэтому примеры описанной закономерности легче найти среди неорганических веществ (связь B—N в кубическом BN [115], связь Si—O в коэсите [116], связь Te—Cl в  $C_2H_2TeCl_2$  [81]). Слабо полярные связи (например, N—O, C—N, C—O в  $C_6H_{12}N_4O_4$  [95]) не обнаруживают такой асимметрии.

Особенности связей с определенным вкладом  $\pi$ -компоненты отчетливо видны на примере барбитала  $C_8H_{12}N_2O_3$  [116]. Здесь на связях C—N и C=O наблюдается смещение заряда в  $\pi$ -области к атомам N и O, а в плоскости молекулы — к атомам C. В  $\pi$ -области подобную особенность, подтверждаемую теоретическими расчетами, обнаруживает и карбонильная группа в молекуле мочевины  $CH_4N_2O$ . Такое поведение  $\pi$ -заряда объясняет схема мезомерного сдвига электронов:

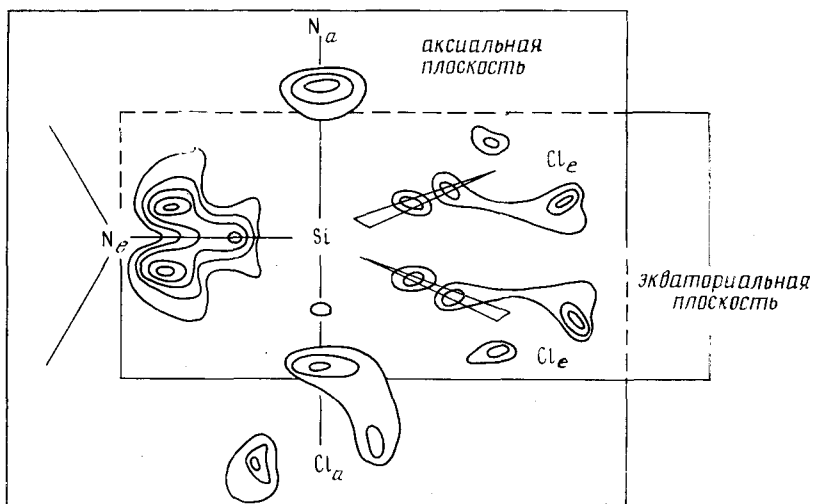


Отсюда видно, что заселенность орбиталей  $p_\pi$  атомов N и O больше единицы, а атома C — не превышает единицы. Различия орбитальных заселенностей вызывают асимметричные пики  $\delta\rho$  в  $\pi$ -области. Что же касается  $\sigma$ -заряда, то пример парабановой кислоты  $C_3H_2N_2O_3$  [47], два исследования которой привели к совершенно различной форме пика  $\delta\rho$  в  $\sigma$ -области связи C—N, заставляет с осторожностью судить о форме пика кратной связи в плоскости молекулы.

По-разному проявляется асимметрия пика  $\delta\rho$  для неэквивалентных связей N—Si в соединении  $C_{12}H_{11}N_2SiCl_3$  [102] с тригонально-бипирамидальной координацией атома Si (рис. 3). На связи  $N_e$ —Si с экваториально координированным атомом азота наблюдается значительное смещение  $\sigma$ -плотности к атому Si и  $\pi$ -плотности к атому  $N_e$ . Длинная связь с аксиально координированным атомом азота  $N_a$ —Si, образованная по донорно-акцепторному типу, проявляет иные особенности. Ее  $\sigma$ -составляющая смещена от центра к атому  $N_a$ , а  $\pi$ -компонента практически отсутствует. Здесь подобно рассмотренным выше ординарным связям величина  $\delta\rho$  спадает от максимума в сторону атома  $N_a$  значительно круче, чем в обратном направлении.

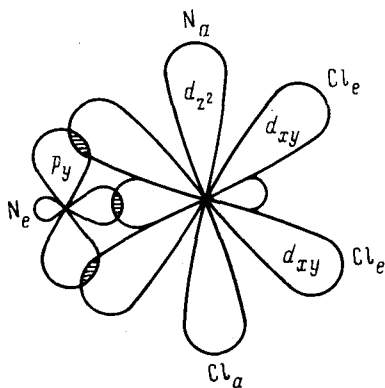
Эти факты можно объяснить с помощью простых орбитальных представлений (рис. 4). В экваториальной плоскости атом Si с помощью  $sp^2$ -гибридных орбиталей образует три  $\sigma$ -связи (с атомом  $N_e$  и двумя атомами Cl). Атом  $N_e$  дает электронную пару, занимающую орбиталь  $p_y$ , на свободную  $d_{xy}$ -орбиталь атома Si и образует  $\pi$ -связь. Связь с аксиальным атомом Cl осуществляется орбиталью  $p_z$  атома Si, а НЭП атома  $N_a$  передается на свободную  $d_{z^2}$ -орбиталь. Пространственная протяженность атомных  $3d$ -орбиталей объясняет большие расстояния от ядра Si до пиков донорно-акцепторных связей.

<sup>2</sup> Заметим, что смещение симметричного пика к одному из ядер может быть вызвано не полярностью связи, а различием размеров основных областей атомов (примером является связь C—S в тиазолидиновом цикле [114]).



Заметим, что неэквивалентность аксиальных связей наблюдается и в тригонально-бипирамидальном соединении фосфора  $C_2Cl_5P$  [83].

**Положение пика ковалентной связи.** В стерически напряженных системах пики  $\delta\rho$  существенно отклоняются от линий связей так, чтобы компенсировать уменьшение валентного угла по сравнению с углом между гибридными орбиталями [6].



Карта  $\delta\rho$  в плоскости циклопропанового кольца вошла в учебники, став классическим изображением банановых связей [117]. Другим примером является циклобутадиеновый фрагмент молекулы  $C_{22}H_{32}S_2$ , в котором были обнаружены [118] следующие особенности распределений  $\delta\rho$ . Здесь в плоскости, проходящей перпендикулярно связи  $C\equiv C$  через ее середину, присутствует двугорбый пик, причем седловина пика, отвечающая  $\sigma$ -компоненте, отстоит от оси цикла дальше, чем максимумы, соответствующие  $\pi$ -электронам; для ординарной связи в аналогично расположенных точках (на тех расстояниях от плоскости цикла, где двойная связь дает максимумы  $\delta\rho$ ) значение  $\delta\rho$  близко к нулю. Наблюдаемую картину можно объяснить как результат наложения распределений, характерных для изогнутой  $\sigma$ -связи и обычной  $\pi$ -связи, однако неэмпирический квантовохимический расчет, выполненный для циклобутадиена, не привел к обнаружению описанного двугорбого пика.

В соединениях с электронодефицитными связями была отмечена тенденция к смещению пиков  $\delta\rho$  во внутреннюю область угла между такими связями [119]. При этом пики объединяются или между ними об-

разуется мостик. Помимо неорганических соединений (металлы, оксиды), такие особенности наблюдаются в карборанах [120] и других соединениях бора. Теория описывает эти соединения с помощью трехцентровых двухэлектронных орбиталей, локализованных в центре трехчленного цикла из атомов В.

**Пики в области неподеленных электронных пар.** Высота и форма таких пиков зависят от типа атома, его валентного состояния и ближайшего окружения [6]. Невалентные взаимодействия или сопряжение с  $\pi$ -связями обычно сильно влияют на пики НЭП.

Атом N(III) имеет одну НЭП. Соответствующий ей пик  $\delta\rho$  наиболее четко проявляется в случае  $sp$ -гибридизации в группе  $-\text{C}\equiv\text{N}$ : (например, в  $\text{C}_6\text{N}_2\text{F}_4$  [30]). НЭП углового двухкоординированного азота, занимающая  $sp^2$ -гибридную орбиталь, также хорошо выражена, например, в группах  $\text{C}=\ddot{\text{N}}-\text{C}$  (4-метилпиридин  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$  [92]) и  $\text{C}=\ddot{\text{N}}-\text{O}$  ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$  [80]). Однако в случае азота с плоской тройной координацией, когда НЭП занимает  $p$ -орбиталь, максимум в невалентной области отсутствует или выражен слабо (в диформилгидролизе [121], ацетамиде [122] и др.). Это связано с делокализацией электронов при сопряжении с двойными связями. В случае пирамидальной координации (в соединениях  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$  [95] и  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$  [86]) вблизи атома N обнаруживается диффузный пик НЭП, занимающий гибридную  $sp^3$ -орбиталь.

Две НЭП атома кислорода дают два пика, расположенные под углом  $\sim 130^\circ$ , в случае  $sp^2$ -гибридизации. При  $sp^3$ -гибридизации эти НЭП проявляются обычно в виде одного продолговатого пика (что согласуется с неэмпирическими расчетами молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ), но межмолекулярные взаимодействия приводят иногда к раздвоению этого пика. Многочисленные примеры обсуждаются в обзоре [6]. Заметим лишь, что раздваиваться может и пик, соответствующий единственной НЭП, как это наблюдается в  $\text{TeO}_2$  [123].

Остальные гетероатомы изучены слабее. Неподеленные электронные пары серы(II) обычно выглядят так же, как кислородные, но иногда их высота сравнима с погрешностью определения  $\delta\rho$  [6]. В пирамидальном ионе  $\text{SO}_3^{2-}$  единственная НЭП серы(IV) обнаружена в вершине пирамиды [124]. Пики НЭП атомов галогенов X ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$ ) проявляются в виде тора, ось которого совпадает с линией связи  $\text{A}-\text{X}$ , а центр смещен в сторону атома A [83, 94, 102], реже — в виде трех лепестков, направленных перпендикулярно этой оси [89]. Кроме того, в направлении, противоположном линии связи  $\text{A}-\text{X}$ , имеются отрицательные минимумы, указывающие на участие  $p_\sigma$ -орбитали атома X в образовании этой связи. На самой связи  $\text{C}-\text{F}$  также наблюдается минимум [30, 97].

**Особенности  $\delta\rho$  в области водородных связей.** Ранее отмечалось [6], что распределение  $\delta\rho$  вдоль сильных H-связей приблизительно симметрично относительно средней точки, несмотря на различия расстояний  $\text{O}-\text{H}$  и  $\text{O}\dots\text{H}$ , а в случае слабых и средних H-связей распределения  $\delta\rho$  близки к суперпозиции  $\delta\rho$  фрагментов.

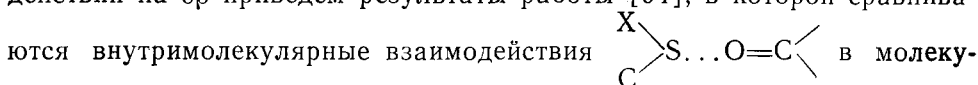
Однако при более детальном анализе сильных взаимодействий  $\text{N}-\text{H}\dots\text{N}$  было обнаружено [102], что распределения  $\delta\rho$  вдоль связи  $\text{N}\dots\text{H}$  и вдоль ковалентной связи  $\text{N}-\text{H}$  [89] несколько различаются. В первом случае пик  $\delta\rho$  поляризован (полого спадает) в сторону атома H, а во втором — в сторону атома N. Отмечалось также, что крутизна пика НЭП, не участвующей в межмолекулярном взаимодействии, со стороны ядра и с обратной стороны примерно одинакова. Поляризация этого пика указывает на слабую H-связь. Именно по этому признаку были выявлены специфические взаимодействия  $\text{C}-\text{H}\dots\text{N}$  в кристалле 1,2,3-триамина [10] (априори возникновение такой H-связи считалось маловероятным).

Перераспределение  $\delta\rho$  при образовании H-связей неоднократно исследовалось теоретически. Сравнение неэмпирических расчетов молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в свободном состоянии и в кластере, моделирующем элементарную ячейку, свидетельствует [125] об увеличении полярности связей  $\text{O}-\text{H}$  и перетоке электронной плотности от НЭП и атомов H к атому O.

В то же время наличие коротких контактов (образование сильных Н-связей) приводит к увеличению пика НЭП. При наличии нескольких ближайших соседей изменения  $\delta\rho$  накладываются друг на друга. Поэтому увеличение числа соседей размывает особенности распределения  $\delta\rho$ .

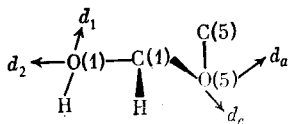
Таким образом, согласно приведенным данным, представление о  $\delta\rho$  слабых и средних водородных связей как о сумме деформационной плотности НЭП и ковалентно связанного водорода оказывается довольно грубым.

**Перераспределения  $\delta\rho$ , вызванные специфическими невалентными взаимодействиями.** В качестве примера влияния невалентных взаимодействий на  $\delta\rho$  приведем результаты работы [94], в которой сравниваются внутримолекулярные взаимодействия



$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{OSCl}$  и  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (длина контакта  $\text{S} \dots \text{O}$  составляет 2,68 и 2,52 Å соответственно). В первом случае в распределении  $\delta\rho$  видны два пика НЭП карбонильного атома О, а пики вблизи атома S отсутствуют. Во втором случае пики НЭП кислорода почти исчезли, а атом S окружен мощным ореолом  $\delta\rho$ . Модельные расчеты, проведенные с помощью расширенного метода Хюккеля, показали, что порядок (ковалентность) связи между атомами в этих контактах достигает 4 и 25% соответственно (по сравнению с ковалентной связью  $\text{S}-\text{O}$ )<sup>3</sup>. Это объясняется тем, что взаимодействие НЭП атома О и разрыхляющей молекулярной орбитали связи  $\text{S}-\text{X}$  усиливается при увеличении электроотрицательности атома X.

Еще один пример специфических невалентных взаимодействий дает аномерный эффект в  $\beta$ -DL-арабинозе [15], который обнаруживается в молекулярном фрагменте



где буквами  $d$  обозначены НЭП. Установлено, что высоты пиков  $\delta\rho$ , соответствующие неподеленным парам  $d_a$ ,  $d_e$  и  $d_z$ , близки. Для пары  $d_1$  эта величина меньше, поскольку эта НЭП взаимодействует со связью  $\text{C}(1)-\text{O}(5)$ . Отмечено также, что пики  $\delta\rho$  на «аномерных» связях  $\text{C}(5)-\text{O}(5)$  и  $\text{O}(1)-\text{H}$  существенно ниже, чем на других связях.

Проявления межмолекулярных специфических невалентных взаимодействий наблюдались [81] в кристаллах  $(\text{CH}_3)_2\text{TeCl}_2$ . Здесь орбиталь одной молекулы, занятая неподеленной парой атома Cl, взаимодействует с разрыхляющей орбиталью связи  $\text{Te}-\text{C}$  другой молекулы, что приводит к повышению уровня  $\delta\rho$  на отрезке  $\text{Te} \dots \text{Cl}$ .

Неспецифические межмолекулярные взаимодействия в органических кристаллах с позиций распределений  $\delta\rho$  до сих пор практически не изучались. Связанные с ними эффекты находятся на пределе точности прецизионного рентгеноструктурного анализа, однако неэмпирическое квантовохимическое изучение межмолекулярных сил представляется еще более сложным. Поэтому возможно, что именно в этой области будут получены новые результаты, имеющие принципиальное значение для теории строения молекулярных конденсированных фаз.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hartman A., Hirshfeld E. F. // Acta crystallogr. 1966. V. 20. N 1. P. 80—82.
2. Coppens P. // Science. 1967. V. 158. P. 1577—1579.
3. Stewart R. F. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. N 11. P. 4882—4889.

<sup>3</sup> Неэмпирические расчеты подобных систем [126] дают близкие результаты (10—30% ковалентности) лишь при включении в базис  $d$ -орбиталей атома S.

4. O'Connell A. M., Rae A. I. M., Maslen E. N.//Acta crystallogr. 1966. V. 21. N 3. P. 208—219.
5. Fritchie C. J.//Acta crystallogr. 1966. V. 20. N 1. P. 27—36.
6. Цирельсон В. Г., Зоркий П. М.//Кристаллохимия. М.: ВИНТИ, 1986. Т. 20. С. 124—173. (Итоги науки и техники).
7. Цирельсон В. Г.//Кристаллохимия. М.: ВИНТИ, 1986. Т. 20. С. 3—123 (Итоги науки и техники).
8. Зоркий П. М. Симметрия молекул и кристаллических структур. М.: Изд-во МГУ, 1986. 232 с.
9. Mullen D.//Acta crystallogr. B. 1982. V. 38. N 10. P. 2620—2625.
10. Angermund V. K., Claus K. H., Goddard R., Kruger C.//Angew. Chem. 1985. B. 97. N 4. S. 241—252.
11. Dam J., Harkema S., Feil D.//Acta crystallogr. B. 1983. V. 39. N 6. P. 760—768.
12. Van der Wal R. J., Vos A., Kirfel A.//Ibid. 1987. V. 43. N 2. P. 132—143.
13. Nielsen F. S., Lee P., Coppens P.//Ibid. 1986. V. 42. N 4. P. 359—364.
14. Larsen F. K., Hansen N. K.//Ibid. 1984. V. 40. N 3. P. 169—179.
15. Longschambon F., Gillier-Pandraud H., Wiest R. et al.//Ibid. 1985. V. 41. N 1. P. 47—56.
16. Wei W.//J. Appl. Crystallogr. 1985. V. 18. N 6. P. 442—445.
17. Collins D. M., Mahar M. C.//Acta crystallogr. A. 1983. V. 39. N 2. P. 252—256.
18. Кузьмин Э. А., Солдатов Е. А., Лебедев В. А. и др.//Кристаллография и кристаллохимия. М.: Наука, 1986. С. 87—94.
19. Craven B. M., Weber H. P.//Acta crystallogr. B. 1983. V. 39. N 6. P. 743—748.
20. Drück U., Kutoglu A.//Z. Kristallogr. 1984. B. 166. N 3—4. S. 233—244.
21. Kutoglu A., Scheringer C., Meyer H., Schweig A.//Acta crystallogr. B. 1982. V. 38. N 10. P. 2626—2632.
22. Frichberg C.//Boron-Rich Solids. Int. Conf. New York, 1986. P. 136—141.
23. Sawyer L.//Biochim. Soc. Trans. 1986. V. 14. N 3. P. 535—538.
24. Ивашин А. В., Феранчук И. Д.//Кристаллография. 1989. Т. 34. № 1. С. 39—46.
25. Pietsch U., Tsirelson V. G., Ozerov R. P.//Phys. Status Solidi. B. 1986. V. 137. N 2. P. 441—447.
26. Spackman M. A.//Acta crystallogr. A. 1986. V. 42. N 2. P. 271—281.
27. Scheringer C., Kutoglu A.//Acta crystallogr. A. 1983. V. 39. N 6. P. 889—891.
28. Иванов-Смоленский Г. А.//XIV Всесоюз. совещ. по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов: Тез. докл. Кишинев, 1985. С. 39—40.
29. Craven B. M., Fox R. O., Jr. Weber H.-P.//Acta crystallogr. B. 1982. V. 38. N 7. P. 1942—1952.
30. Hirshfeld F. L.//Ibid. 1984. V. 40. N 5. P. 484—492.
31. Klien C. L., Mayeste R. J., Stevens E. D.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. N 22. P. 6675—6681.
32. Coppens P.//Coord. Chem. Reviews. 1985. V. 65. N 3. P. 285—307.
33. Lecomte C., Blessing R. H., Coppens P., Tabard A.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. N 22. P. 6942—6950.
34. Figgis B. N., Reynolds P. A.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986. N 1. P. 125—134.
35. Гриценко О. В., Жидомиров Г. М.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 5. С. 1162—1166.
36. Harriman J. E.//Phys. Rev. A. Gen. Phys. 1986. V. 34. N 1. P. 29—39.
37. Hermansson K., Thomas J. O., Olovsson I.//Acta crystallogr. C. 1984. V. 40. N 3. P. 335—340.
38. Wiberg K. B., Wendoloski J. J.//J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 3. P. 586—593.
39. Tachibana A., Yamabe T., Hori K., Asai V.//Chem. Phys. Lett. 1984. V. 106. N 1—2. P. 36—40.
40. Tachibana A., Hori K., Asai Y., Yamabe T.//J. Chem. Phys. 1984. V. 80. N 12. P. 6170—6178.
41. Schwarzenbach D.//Chimia. 1983. B. 37. N 10. S. 373—378.
42. Stewart R. F.//Godishn. Yugosl. cent. kristallogr. 1982. V. 17. P. 170—176.
43. Варнек А. А., Озеров Р. П.//Электронные состояния молекул и химическая связь. Тр. МХТИ. 1984. Вып. 134. С. 54—77.
44. Крашенинников М. В.//VII Всесоюз. симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул: Тез. докл. Пущино. 1986. С. 16—17.
45. Bianchi R., Pilali T., Simonetta M.//Helv. chim. acta. 1984. V. 67. N 8. P. 1707—1712.
46. Swaminathan S., Craven B. M.//Acta crystallogr. B. 1984. V. 40. N 3. P. 511—518.
47. Weber H.-P., Craven B. M.//Ibid. 1987. V. 43. N 1. P. 202—209.
48. Kumar A., Mishra P. C.//Proc. Ind. Acad. Sci. Chem. Sci. 1987. V. 99. N 1—2. P. 113—118.
49. Грибов Л. А., Райхштадт М. М.//Журн. структур. химии. 1988. Т. 29. № 6. С. 32—41.
50. Hansen N. K., Coppens P.//Acta crystallogr. A. 1978. V. 34. N 4. P. 909—921.
51. Hall B.//Chem. Scripta. 1986. V. 26. N 3. P. 389—394.
52. Kunze K. L., Hall M. B.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. N 25. P. 7617—7623.
53. Schwarz W. H. E., Mensching L., Valtazanos P., Von Niessen W.//Int. J. Quantum Chem. 1986. V. 30. N 3. P. 439—444.
54. Heijser W., Baerends E. J., Ros P.//Faraday Discuss Symp. 1980. V. 14. P. 211—234.

55. Hall M. B.//Electron distributions and the chemical bond./Eds P. Coppens, M. B. Hall. N. Y.: Plenum Press, 1982. P. 205—220.
56. Krijn M. P. C. M., Feil D.//J. Phys. Chem. 1987. V. 91. N 3. P. 540—544.
57. Lunell S.//J. Chem. Phys. 1984. V. 18. N 12. P. 6185—6193.
58. Stevens E. D., Rys J., Coppens P.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. N 10. P. 2324—2329.
59. Feil D.//Chem. Scripta. 1986. V. 26. N 3. P. 395—408.
60. Бейдер P.//Химические приложения топологии и теории графов. М.: Мир, 1987. С. 54—71.
61. Bader R. F. W., MacDougall P. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. N 24. P. 6788—6795.
62. Wiberg K. B., Bader R. F. W., Lau C. D. H.//Ibid. 1987. V. 109. N 4. P. 985—1012.
63. Cao W. L., Gatti C., WacDougall P. J., Bader R. F. W.//Chem. Phys. Lett. 1987. V. 141. N 5. P. 380—385.
64. Татевский В. М. Теория физико-химических свойств молекул и веществ. М.: Изд-во МГУ, 1987. 239 с.
65. Li L., Parr R. G.//J. Chem. Phys. 1986. V. 83. N 3. P. 1704—1711.
66. Cremer D., Kraka E.//Croat. chem. acta. 1987. V. 57. N 5. P. 1259—1267.
67. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975. 278 с.
68. Pearson R. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. N 22. P. 3533—3539.
69. Slee T. S.//Ibid. 1986. V. 108. N 24. P. 7541—7543.
70. Sprackman M. A., Maslen E. N.//J. Phys. Chem. 1986. V. 90. N 10. P. 2020—2027.
71. Каппхан К., Цирельсон В. Г., Озеров Р. П.//V Всесоюз. совещ. по органической кристаллохимии. Черногловка. 1987. С. 171.
72. Антипин М. Ю., Словохотов Ю. Л., Стручков Ю. Т.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 5. С. 1143—1147.
73. Carbo R., Leyda L., Arnau M.//Int. J. Quant. Chem. 1980. V. 17. N 5. P. 1185—1189.
74. Ponec R.//Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1987. V. 52. N 3. P. 555—562.
75. Steiner E.//Theor. chim. acta. 1982. V. 60. N 4. P. 561—572.
76. Петков И. Ж., Стоицов М. В., Крячко Е. С.//Укр. физ. журн. 1986. Т. 31. № 5. С. 777—782.
77. Масунов А. Э., Зоркий П. М.//Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 1988. Т. 29. № 2. С. 131—136.
78. Wang V., Tsai C. J., Liu W. L., Calvert L. D.//Acta crystallogr. B. 1985. V. 41. N 2. P. 131—135.
79. Oscarsson A.//Ibid. 1976. V. 32. N 11. P. 2163—2170.
80. Марченко Г. А., Черганова Л. Ф., Антипин М. Ю. и др.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 5. С. 1169—1172.
81. Ziolo R. F., Troup J. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. N 2. P. 229—235.
82. Eichhorn K.//Z. Kristallogr. 1983. B. 162. N 1—4. P. 67—68.
83. Антипин М. Ю., Чернега А. Н., Стручков Ю. Т.//Кристаллография. 1987. Т. 32. № 3. С. 631—637.
84. Cohen-Addad C., Becker P., Lehmann M. S. et al.//9th Eur. Cryst. Meet: Abstr. Torino, 1985. V. 1. P. 254—255.
85. Seiler P., Dunitz J. D.//Helv. chim. acta. 1985. V. 68. N 8. P. 2093—2099.
86. Blake A. J., Ebsworth E. A. V., Welch A. J.//Acta crystallogr. C. 1984. V. 40. N 2. P. 413—415.
87. Swaminathan S., Craven B. M., McMuller R. K.//Acta crystallogr. B. 1985. V. 41. N 1. P. 113—122.
88. Ohms U., Guth H., Hellner E., Dannöhl H., Schweig A.//Z. Kristallogr. 1984. V. 169. N 1—4. P. 185—200.
89. Kvick A., Thomas R., Koetzle T. F.//Acta crystallogr. B. 1976. V. 32. N 2. P. 224—231.
90. Low J. N., Tollin P., Young D. W.//Acta crystallogr. C. 1986. V. 42. N 4. P. 1045—1047.
91. Declercq J. P., Tinant B., Parfonry A. et al.//Ibid. 1983. V. 39. N 10. P. 1401—1405.
92. Ohms U., Guth H., Treutmann W. et al.//J. Chem. Phys. 1985. V. 83. N 1. P. 273—279.
93. Dunitz J. D., Schweizer W. B., Seiler P.//Helv. chim. acta. 1983. V. 66. N 13. P. 134—137.
94. Cohen-Addad C., Lehmann M. S., Becker P. et al.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt. II. 1984. V. 2. N 2. P. 191—196.
95. Dunitz J. D., Seiler P.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. N 14. P. 7056—7058.
96. Wudl F., Nalewajek D., Troup J. M., Extine M. W.//Science. 1983. V. 222. N 4622. P. 415—417.
97. Blockus G.//Z. Kristallogr. 1982. B. 159. N 1—4. P. 19.
98. Hirshfeld F. L.//Acta crystallogr. B. 1984. V. 40. N 6. P. 613—615.
99. Чехлов А. Н., Ионов С. П.//Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 11. С. 2656—2664.
100. Чехлов А. Н., Ионов С. П.//Там же. 1983. Т. 57. № 1. С. 131—135.
101. Чехлов А. Н., Ионов С. П.//Там же. 1983. Т. 57. № 9. С. 2251—2254.
102. Klebe G., Bats J. W., Fuess H.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. N 18. P. 5202—5208.
103. Jahn B., Dreeskamp H.//Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1984. B. 88. N 1. S. 42—46.
104. Dreeskamp H., Jahn B., Pabst J.//Z. Naturforsch. A. 1981. B. 36. S. 665—669.



105. Angermund K., Goddard K., Krüger C.//Acta crystallogr. A. 1984. V. 40. N 1. P. 162.
106. Irngartinger H., Jahn R., Maier G., Emrich R.//Angew. Chem. 1987. B. 99. N 4. S. 356—357.
107. Irngartinger H., Nixdorf M.//Angew. Chem. 1988. B. 121. N 7. S. 679—683.
108. Gruhnert V., Kirfel A., Will G. et al.//Z. Kristallogr. 1983. B. 163. N 1—2. S. 53—60.
109. Krüger C., Schmidbauer H., Müller G.//12th Intern. Conf. Organometal. Chem: Abstr. Vienna, 1985. Sect. 1. P. 398.
110. Newton M. D., Schulman J. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. N 3. P. 773—778.
111. Helmholdt R. B., Ruysink A. F. J., Reynaers H., Kemper G.//Acta crystallogr. B. 1982. V. 28. N 2. P. 318—319.
112. Nes G. J. H. van, Vos A.//Ibid. 1979. V. 35. N 11. P. 2593—2601.
113. Craven B. M., Fox R. O., Weber J. H.-P.//Acta crystallogr. B. 1982. V. 38. N 7. P. 1942—1952.
114. Kamo J., Tanaka N., Matsuura Y. et al.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1979. V. 52. N 3. P. 706—710.
115. Чернышев В. В., Фетисов Г. В., Асланов Л. А.//Новые возможности дифракционных, рентгеноспектральных и электронно-микроскопических методов исследования: Тез. докл. М., 1987. С. 79.
116. Geisinger K. L., Spackman M. A., Gibbs G. V.//J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 12. P. 3237—3244.
117. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. М.: Мир, 1980. 382 с.
118. Irngartinger H., Hase H.-L., Schulte K.-W., Schweig A.//Angew. Chem. 1977. B. 89. N 1. S. 194—196.
119. Цирельсон В. Г., Нозик Ю. З., Озеров Р. П., Урусов В. С.//Кристаллохимия. М.: ВИНТИ, 1986. Т. 20. С. 174—259 (Итоги науки и техники).
120. Antipin M. Yu., Polyakov A. V., Grushin V. V., Struchkov Yu. T.//Z. Kristallogr. 1988. B. 185. N 1. S. 193—199.
121. Hope H., Ottersen T.//Acta crystallogr. B. 1979. V. 35. N 2. P. 370—372.
122. Ottersen T., Almlöf J., Hope H.//Ibid. 1980. V. 36. N 6. P. 1147—1154.
123. Кондратьев И. И., Мурадян Л. Л., Писарский Ю. В., Симонов В. И.//Кристаллография. 1987. Т. 32. № 3. С. 609—617.
124. Bats J. W., Fuess H., Elerman Y.//Acta crystallogr. B. 1986. V. 42. N 3. P. 552—557.
125. Hermansson K.//Ibid. 1985. V. 41. N 3. P. 161—169.
126. Angyen J. G., Poirier R. A., Kucsman A., Csizmadia I. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. N 8. P. 2237—2245.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова