

УДК 548.737

© 1990 г.

**ПРЕЦИЗИОННЫЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ  
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ: ВОЗМОЖНОСТИ  
В РЕШЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ**

*Антипин М. Ю.*

На ряде примеров рассмотрены возможности современного премиционного рентгеноструктурного метода для установления точной геометрии, особенностей тепловых колебаний и распределения электронной плотности в кристаллах молекулярных соединений. Показана роль таких исследований в решении химических задач.

Библиография — 134 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	4052
II. Определение точной молекулярной геометрии . . . . .	4055
III. Анализ атомных тепловых параметров . . . . .	4059
IV. Исследование распределения электронной плотности в кристаллах . . . . .	4068

**I. ВВЕДЕНИЕ**

В последние годы развитие рентгеноструктурного метода исследования структуры монокристаллов ознаменовалось существенным ускорением и упрощением процедуры получения экспериментальных дифракционных данных, расшифровки и уточнения кристаллических структур. Вместе с тем, значительно возросли и аналитические возможности метода, что оказалось чрезвычайно важным для оперативного решения ряда химических задач. В частности, широкое использование низкотемпературной съемки в ходе дифракционного эксперимента ( $T < 100-150$  К) позволило установить строение многих принципиально важных простейших низкоплавких и/или термолабильных соединений, включая химически нестойкие интермедиаты химических реакций [1-3], что существенно расширило возможности рентгеноструктурного анализа.

Ускорение в получении структурных результатов, расширение аналитических возможностей метода и в определенном смысле его рутинность (сюда относится и низкотемпературный эксперимент) оказались возможными благодаря появлению современных автоматических дифрактометров с соответствующими приставками и высокоеффективных комплексов программ для кристаллоструктурных расчетов на ЭВМ последних поколений. На значительное возрастание числа структурных исследований в мире в области молекулярных углеродсодержащих соединений указывает, в частности, тот факт, что Кембриджский банк структурных данных в настоящее время содержит информацию о строении более 73 000 соединений [4], причем банк ежегодно пополняется приблизительно на 6000-7000 новых структур. Таким образом, рентгеноструктурный анализ стал одним из важнейших и оперативных методов исследования строения вещества в современной химии.

В то же время в последние годы значительно возросла и реальная точность рентгеноструктурного метода. Это дало возможность извлекать из его данных информацию нового типа, а именно устанавливать тонкие закономерности пространственного строения молекул и кристаллов, выявлять особенности атомных тепловых колебаний, а также экспериментально исследовать распределение электронной плотности в кристаллах. В частности, достижение точности в определении межатомных расстоя-

ний 0,002—0,003 Å позволяет надежно выявлять различные электронные эффекты в молекулах (аномерный эффект, наличие или отсутствие сопряжения и т. п.), приводящие к изменению их геометрии.

Подчеркнем, что довольно часто получаемые при уточнении кристаллических структур методом наименьших квадратов (МНК) стандартные погрешности в межатомных расстояниях имеют такие же значения. Однако в обычных («рутинных») экспериментах, как правило, не учитывают целый ряд факторов (поглощение, экстинкцию, диффузное рассеяние рентгеновских лучей, асферичность электронного распределения атомов, либрационные движения молекул и атомных группировок в кристаллах, возможные виды разупорядоченности и т. п.), вносящих в структурные, в том числе геометрические параметры молекул ошибки, которые порой могут быть в несколько раз больше стандартных погрешностей МНК. Корректный учет этих факторов или уменьшение их влияния и соответственно получение возможно более надежных и точных дифракционных данных и структурных характеристик молекул и кристаллов является задачей современного прецизионного рентгеноструктурного анализа, получившего в последние годы большое развитие [5, 6].

В случае молекулярных кристаллов, к числу которых относятся почти все кристаллы органических, элементо- и металлоорганических соединений, одним из основных, а во многих случаях и главным условием получения прецизионных дифракционных данных является использование низких температур ( $T < 100$ —150 К)<sup>1</sup> при проведении рентгеновских экспериментов [7]. Повышение точности рентгеноструктурного анализа при пониженных температурах в основном связано с уменьшением амплитуд атомных колебаний. Уменьшение этих амплитуд приводит к резкому возрастанию интенсивностей дифракционных максимумов, что на практике делает возможным их измерение с высокой статистической точностью. Наиболее сильно при охлаждении молекулярных кристаллов до указанных температур возрастают интенсивности высокоугловых отражений ( $\sin \theta / \lambda > 0,6$ —0,7 Å<sup>-1</sup>). Именно они в основном обусловлены рассеянием рентгеновских лучей электронами внутренних оболочек атомов, мало возмущаемых при образовании химических связей, поэтому включение таких отражений в уточнение структур МНК является весьма существенным и приводит к получению более корректных тепловых и позиционных параметров атомов, не смещенных вследствие эффектов химического связывания. Такие эффекты, между тем, могут быть значительными для кристаллов, построенных из молекул, содержащих кратные связи типа C≡C или C≡N. Уточнение подобных структур лишь по «ближним» отражениям, что нередко бывает при проведении экспериментов при комнатной температуре, когда « дальние» отражения отсутствуют из-за сильных тепловых колебаний, может привести к систематическому сокращению таких связей до 0,01 Å и более, хотя определяемая МНК погрешность в межатомных расстояниях может быть почти на порядок меньше [9].

При низких температурах, когда появляется возможность надежной регистрации высокоугловых отражений, можно обойти этот источник систематических ошибок за счет значительного увеличения вклада таких отражений в рентгеновское рассеяние, что в большей степени отвечает рассеянию сферически симметричными атомами — одному из главных приближений в рентгеноструктурном анализе.

Охлаждение кристаллов и связанное с ним уменьшение амплитуд атомных колебаний приводит и к уменьшению ряда других эффектов (ангармонизма, теплового диффузного рассеяния, «вымораживанию» некоторых низкочастотных колебаний), также сказывающихся на зна-

<sup>1</sup> В качестве хладагента в подавляющем большинстве низкотемпературных устройств используют пары холодного азота ( $T_{\text{кип}} = 77$  К). Рентгенодифракционные исследования при гелиевых температурах пока крайне малочисленны (см., например, [8]) ввиду большей сложности соответствующих устройств.

чениях тепловых и геометрических параметров. Кроме того, при охлаждении возрастает радиационная и химическая устойчивость кристаллов. В частности, в случае молекулярных кристаллов при понижении температуры до 100–150 К происходит уменьшение либрационных колебаний молекул или их фрагментов в кристаллах как целого и вследствие этого значительно уменьшается так называемое «либрационное» сокращение связей – эффект, достигающий величины 0,02–0,03 Å при ~300 К. Введение же в дифракционные данные, полученные при обычной температуре, поправок к длинам связей не всегда оказывается эффективным, поскольку соответствующие математические модели, используемые в структурном анализе для описания тепловых движений и расчета этих поправок [10], часто сами оказываются корректными лишь при низких температурах (так как в их основе лежит приближение малых смещений). Помимо этого, очевидно во многих случаях лишь при низких температурах возможно получение из рентгеновских дифракционных данных (для молекулярных кристаллов) корректных значений параметров анизотропных тепловых колебаний (точнее – среднеквадратичных смещений) атомов [11, 12]. Достигнутый в последние годы прогресс в области определения физически значимых параметров атомных среднеквадратичных смещений или тепловых эллипсоидов, разработка методов теоретического расчета этих параметров [13, 14] и различных критериев их достоверности [15, 16], сделали возможной постановку вопроса об извлечении из данных прецизионного рентгеновского дифракционного эксперимента дополнительной новой информации, связанной, в частности, с определением типов и энергетических характеристик различных внутримолекулярных движений в кристаллах (в том числе движений, обусловленных конформационными изменениями молекул), с изучением природы разупорядоченности и фазовых переходов.

Возможность получения прецизионных рентгеновских дифракционных данных, характеризующихся точностью восстановления корректных наборов кинематических структурных амплитуд ~1–2%, позволяет определять из экспериментальных данных по дифракции рентгеновских лучей функцию распределения электронной плотности кристалла  $\rho(r)$  [17–19]. Важно подчеркнуть, что эта функция единственным образом определяет строение и физико-химические свойства исследуемой системы (теорема Хоэнберга–Кона [20]). Последнее обстоятельство дает основание для формулировки на языке электронного распределения наряду с другими и различных химических задач, важнейшей из которых является установление природы химической связи в различных классах соединений. И здесь экспериментальное определение и визуализация особенностей функции  $\rho(r)$ , например в виде карт распределения электронной плотности, позволяет получать ценную информацию о природе химического взаимодействия и реакционной способности молекул.

Наиболее распространенной методикой таких исследований является построение и анализ карт так называемой деформационной электронной плотности (ДЭП), представляющей разность  $\delta\rho(r) = \rho(r) - \rho^0(r)$ , где  $\rho(r)$  – полная электронная плотность кристалла, восстанавливаемая из эксперимента, а  $\rho^0(r)$  – рассчитанная электронная плотность сферически симметричных невзаимодействующих атомов («промолекулы»). Функция  $\delta\rho(r)$  описывает таким образом характер перераспределения электронной плотности при образовании химических связей между первоначально невзаимодействующими атомами, т. е. позволяет «визуализировать» образование таких связей. Существенно, что карты ДЭП можно построить исходя из результатов только лишь рентгеноструктурного эксперимента, так как величину  $\rho^0(r)$  можно рассчитать из данных высокого уточнения структур МНК (так называемый «X – X» метод построения карт ДЭП). Учитывая, что функция  $\delta\rho(r)$ , как правило представляет малую разность двух больших величин  $\rho(r)$  и  $\rho^0(r)$ , экспериментальное определение и расчет последних должны проводиться с высокой точностью, которой для молекулярных кристаллов в большинстве случаев можно добиться лишь при использовании низких температур

и внесении в полученные дифракционные данные перечисленных выше поправок (поглощение, экстинкция и т. д.). В настоящем обзоре рассмотрены некоторые примеры использования данных прецизионного (низкотемпературного) рентгеноструктурного анализа для решения различных химических задач, в основном связанных с определением точной геометрии молекул и тонких закономерностей их пространственного строения, особенностей тепловых колебаний в молекулярных кристаллах и установлением характера распределения электронной плотности.

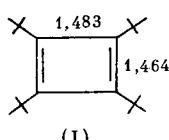
В обзоре не рассматриваются методические вопросы использования и эксплуатации различных низкотемпературных устройств в рентгено-дифракционных экспериментах (эти устройства рассмотрены в [7, 21]), а также вопросы, связанные с использованием низких температур для исследования низкоплавких и/или метастабильных соединений (этим вопросам посвящены обзоры [1, 22]). Основная задача данного обзора заключается в выявлении и рассмотрении на ряде примеров возможностей метода, связанных с возрастанием его реальной точности при низкотемпературном изучении кристаллов молекулярных соединений.

## II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ГЕОМЕТРИИ

Рассмотрим некоторые примеры исследований молекулярных кристаллов, выполненных с целью получения из дифракционных данных точной молекулярной геометрии (ошибка определения межатомных расстояний между неводородными атомами 0,001–0,003 Å). Такие исследования представляются весьма важными для развития современной структурной химии, так как они позволяют надежно установить очень тонкие и в ряде случаев принципиально важные закономерности строения молекул и кристаллов. Как уже отмечалось, использование низких температур является одним из основных условий получения точных структурных результатов, поскольку в этом случае возможно измерение достаточного количества «высокоугловых» отражений.

В частности, при проведенном недавно [23] низкотемпературном (123 K) исследовании толана  $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$  было установлено, что длина тройной связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  по данным высокогоуглового уточнения ( $\sin \theta/\lambda > 0,65 \text{ \AA}^{-1}$ ) составляет 1,211(2) Å, тогда как при уточнении структуры лишь по ближним отражениям, что эквивалентно использованию в эксперименте Си-излучения, для которого  $\sin \theta/\lambda < 0,65 \text{ \AA}^{-1}$ , для длины этой связи получено существенно меньшее значение 1,196(2) Å. Таким образом, эффективное сокращение тройной связи в обычном эксперименте для толана составляет 0,015 Å, что сопоставимо или даже может быть больше величины реального изменения длины этой связи за счет электронных эффектов сопряжения.

При рентгеноструктурном исследовании тетра-(трет-бутил)цикlobутадиена (I), выполненном при комнатной температуре [24], была установлена близкая к плоскоквадратной геометрия центрального цикла.



(1)

Это противоречило ряду других экспериментальных (в том числе и рентгеноструктурных) и расчетных данных и заставило авторов предположить наличие разупорядоченности в кристалле (I) динамической или статической природы, приводящей к наложению двух ориентаций центрального прямоугольного (а не квадратного) цикла, различающихся разворотом в плоскости на 90°. Повторное исследование (I) при 123 K [25] подтвердило наличие такой разупорядоченности и вследствие ее уменьшения при низкой температуре привело к снижению вклада альтернативной формы до 15–30%, что в свою очередь, позволило установить более корректные значения длин связей в цикле (1,441(2) и

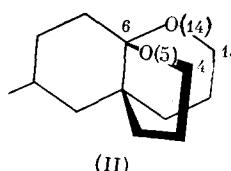
1,527(2) Å; для других известных производных циклобутадиена, в которых нет разупорядоченности, соответствующие расстояния составляют 1,34 и 1,60 Å). Заметим, что частичная разупорядоченность молекулы (I) при низкой температуре отчетливо выявляется при детальном анализе параметров атомных тепловых смещений атомов (см. ниже).

Другие примеры связаны с исследованием геометрии ареновых или других π-комплексов переходных металлов с циклическими полиеновыми лигандами. Квантовохимическими расчетами было показано [26], что в случае подобных π-комплексов типа  $(\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)\text{M}(\text{CO})_m(\text{XY})$  ( $n=3\div 7$ ,  $m=1\div 3$ ,  $\text{XY}=\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{M}$  – переходный металл) вследствие электронного влияния металла должно происходить понижение симметрии η<sup>n</sup>-циклического координированного лиганда и характерное изменение его геометрии. В частности, для ареновых η<sup>6</sup>-комплексов должно наблюдаться альтернирование длин связей C–C в бензольном цикле.

Действительно, при низкотемпературном исследовании (77 K) бензольхромкарбонила  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$  было зарегистрировано [27] альтернирование связей C–C в 6-членном цикле (связи C–C, заслоненные CO-группами, удлиняются относительно других связей цикла на 0,017(2) Å), причем это небольшое изменение молекулярной геометрии коррелирует с особенностями карт электронного распределения вблизи атома Cr [28]. В дальнейшем эффект был подтвержден [29] и при низкотемпературном дифракционном исследовании аналогичных комплексов  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$  ( $\Delta=0,021(4)$  Å) и  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Mo}(\text{CO})_3$  ( $\Delta=0,036(9)$  Å). Подчеркнем, однако, что при комнатной температуре вследствие значительных либрационных колебаний η<sup>6</sup>-связанных циклов ни в одном из трех указанных соединений этот весьма тонкий электронный эффект, принципиальный для понимания природы химической связи в π-комплексах переходных металлов, зарегистрировать экспериментально не удалось.

К важным стереоэлектронным эффектам, в значительной степени определяющим особенности строения и реакционной способности некоторых молекул органических и элементоорганических соединений, относятся эффекты, связываемые с проявлением так называемых орбитальных  $n,\sigma^*$ -взаимодействий [30]. Взаимодействия указанного типа могут сказываться и на геометрических характеристиках молекул. В частности, согласно данным квантовохимических расчетов метандиола и метоксиметанола [31, 32] в синклинальной (sc) и антиперипланарной (ap) конформациях, длины связей C–O, расположенные в ap-позиции относительно неподеленных электронных пар (НЭП) атомов O, оказываются удлиненными относительно других связей C–O на 0,025–0,030 Å.

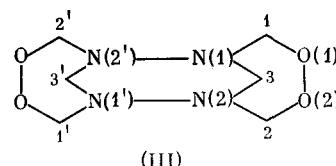
Надежная регистрация малых геометрических эффектов  $n,\sigma^*$ -взаимодействий становится возможной при проведении высокоточных низкотемпературных рентгеноструктурных исследований. В частности, в структуре диоксипропелланкеталя (II), исследованной в [33] при 98 K, атомы кислорода O(5) и O(14) являются химически эквивалентными, но конформационно различными: связь C(6)–O(14) имеет sc-ориентацию относительно связи O(5)–C(4) и, следовательно, ap-ориентацию относительно НЭП атома O(5); напротив, связь C(6)–O(5) характеризуется ap-ориентацией относительно связи O(14)–C(13) и sc-ориентацией по отношению к НЭП атома O(14).



(II)

Вследствие разной эффективности орбитальных  $n,\sigma^*$ -взаимодействий различие длин связей C–O в молекуле (II) составляет 0,026(3) Å

(C(6)—O(5) 1,412 Å, C(6)—O(14) 1,438 Å). Аналогичное различие длин химически эквивалентных связей C(1)—N(1) и C(2)—N(2) (0,025 Å) и C(1)—O(1) и C(2)—O(2) (0,017 Å) обнаружено при исследовании трициклического соединения (III) (данные [34] при 96 K), что также вызвано разной эффективностью взаимодействия НЭП атомов N(1) и N(2) с  $\sigma^*$ -орбитальми связей C—O:



Использование низких температур предоставляет возможность изучать проявление подобных стереоэлектронных эффектов в кристаллах простейших молекулярных соединений, являющихся во многих случаях низкоплавкими жидкостями или газами. Методические вопросы получения монокристаллов низкоплавких соединений из жидкостей (расплавов) с температурами плавления от комнатной до  $\sim -150^{\circ}\text{C}$  для проведения таких исследований рассмотрены в ряде обзоров [1, 7, 22] и здесь обсуждаться не будут. Отметим лишь, что данные о строении таких обычно простейших соединений представляют особый интерес для структурной химии: на их примере можно изучать закономерности пространственного строения молекул (например, геометрическое проявление различных электронных эффектов) и кристаллов (специфику межмолекулярных взаимодействий) в «чистом» виде, т. е. в том случае, когда в молекулах отсутствуют различные функциональные заместители, которые, с одной стороны, позволяют соединениям образовывать стабильные в обычных условиях кристаллы, но, с другой стороны, оказывают влияние на свойства изучаемых молекул, которое заранее трудно определить.

В качестве примера приведем данные проведенного недавно исследования молекулярного строения диметоксиамина  $\text{HN}(\text{OMe})_2$  (IV) [35] и тетраметоксигидразита  $(\text{MeO})_2\text{N}-\text{N}(\text{OMe})_2$  (V) [36] — простейших и (и низкоплавких) алcoxсиаминов, в которых по имеющимся химическим данным указанные  $n, \sigma^*$ -взаимодействия играют важную роль. Строение молекул (IV) и (V) и их основные геометрические параметры приведены на рис. 1а, б.

Установлено, что в кристалле (IV) молекулы имеют конформацию, характеризующуюся торсионным углом  $\text{CONO}$ , равным  $78,7^\circ$ ; Мe-группы при этом выходят из плоскости  $\text{ONO}$  в разные стороны. Электроно-

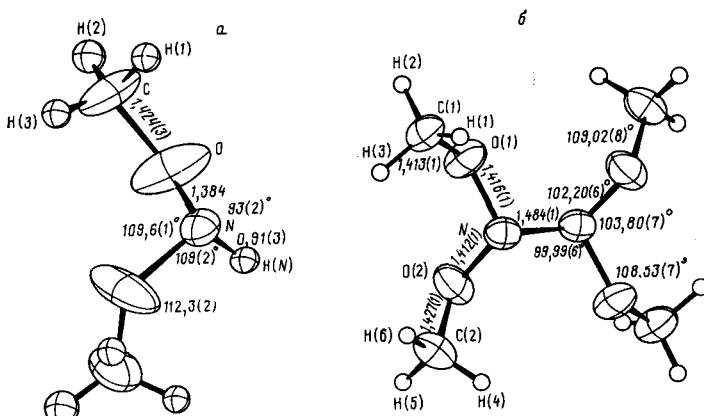


Рис. 1. Кристаллическая структура и основные геометрические параметры молекул диметоксиамина IV (a) и тетраметоксигидразина V (b).

графическое исследование того же соединения в газовой фазе и данные электрооптических измерений в растворе позволили установить, что преимущественно такая же конформация молекулы сохраняется в свободном состоянии и в растворе [35]. Предпочтительность сохранения именно такой конформации, по-видимому, определяется тем, что она оптимальна для реализации стабилизирующего  $n_0-\sigma_{\text{NO}}^*$  взаимодействия, в результате которого длина связи N—O в диметоксиамине сокращается до 1,384(2) Å по сравнению, например, с 1,496(9) Å в MeO—NH(Me), где такая возможность отсутствует. В случае же тетраметоксигидразита (V) (центросимметрическая молекула, торсионные углы CONO 108 и —132°) эффективность указанного взаимодействия оказывается меньше, чем в диметоксиамине, что приводит к удлинению связей N—O до 1,414(2) Å. В то же время, конформация (V) оказывается благоприятной для осуществления другого стабилизирующего взаимодействия типа  $n_0-\sigma_{\text{N-N}}^*$ , наличие которого проявляется в удлинении связи N—N в этом соединении на 0,038 Å по сравнению с гидразином. Как отмечено в [37], химическим проявлением этого электронного эффекта является легкий гомолиз связи N—N.

Здесь возникает интересный вопрос о зависимости между реакционной способностью молекул, например их способности к разрыву определенных связей, и длиной таких связей (в основном электронном состоянии). Рассмотрению этих вопросов посвящен ряд исследований [38—42].

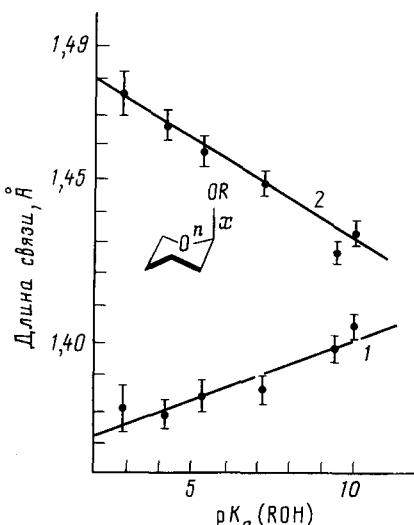


Рис. 2. Зависимость длин связей C—O в ряду арильных производных тетрагидропирианильных ацеталей от величин  $pK_a$  соответствующих кислот ROH [39]  
1 — n, 2 — x

Например, при структурном и кинетическом исследовании ряда арильных производных аксиальных тетрагидропирианильных ацеталей была установлена линейная корреляция между длинами эндо- и экзациклических связей C—O и C—OAr и величинами  $pK_a$  соответствующих сопряженных кислот ArOH (рис. 2). Согласно [39], величины  $pK_a$  определяют константы скорости гидролиза ацеталей, т. е. реакции гетеролитического разрыва связи C—OAr (и соответственно свободную энергию активации). При увеличении эффективной электроотрицательности OAr-заместителя вследствие увеличивающейся эффективности  $n_0-\sigma_{\text{C—O}}^*$  взаимодействия происходит заметное сокращение эндоциклической связи C—O и удлинение аксиальной связи C—OAr, что приводит к увеличению скорости гидролиза. Построенный по экспериментальным данным с использованием метода структурных корреляций [41, 42] профиль координаты этой реакции позволил оценить наклон кривой  $\Delta E/\Delta r$  на начальной стадии растяжения связи C—OAr, оказавшийся равным  $260 \pm 10$  ккал/моль·Å. Таким образом, энергетические затраты на растяжение связи рассматриваемого типа примерно на 0,01 Å довольно велики

и составляют  $\sim 3$  ккал/моль, что делает необходимым при проведении подобных исследований определять геометрические характеристики молекул с высокой точностью. Заметим также, что при рассмотрении стереоэлектронных эффектов (например, аномерного эффекта) в соединениях, содержащих элементы третьего периода (O, S, P), соответствующие эффекты заместителей выражены значительно слабее. В частности, в [43] методом ССПМО ЛКАО (в базисе 3-21G\*) были рассчитаны энергия и геометрия всех возможных молекул дважды замещенных метанов  $\text{XCH}_2\text{Y}$ , в которых заместители X, Y=F, OH, NH<sub>2</sub>, Cl, SH, PH<sub>2</sub> содержат элементы 2-го и 3-го периодов. Установлено, что энергия взаимодействия заместителей Cl, SH и PH<sub>2</sub> существенно ниже, чем в случае заместителей, содержащих элементы 2-го периода. Геометрическое проявление таких эффектов также, по-видимому, должно быть выражено слабее, что требует для их надежной идентификации повышенной надежности структурных данных.

### III. АНАЛИЗ АТОМНЫХ ТЕПЛОВЫХ ПАРАМЕТРОВ

Важной особенностью прецизионного рентгеноструктурного метода является возможность извлекать из дифракционных данных корректные значения атомных тепловых параметров [6, 7, 9, 11, 16], или температурных факторов<sup>2</sup>. Их анализ позволяет делать заключения о типах и характеристиках реализующихся в кристаллах низкочастотных движений и/или статических атомных смещений.

В случае молекулярных кристаллов такой анализ обычно проводят в рамках известной модели «жесткого тела» [10], сущность которой заключается в разделении колебаний атомов на «внешние» низкочастотные и «внутренние» высокочастотные моды и в пренебрежении вкладом последних в значения температурных факторов. При этом также считается, что статические смещения, вызванные, например, разупорядоченностью атомов в кристалле, отсутствуют. Очевидно, что вследствие малости амплитуд вклад в температурный фактор высокочастотных колебаний должен быть намного меньше, чем низкочастотных. Например, типичные среднеквадратичные амплитуды валентных колебаний в органических молекулах для неводородных атомов составляют 0,001–0,002 Å<sup>2</sup> [44], что во многих случаях на порядок меньше значений, рассчитываемых из экспериментальных температурных факторов. В результате основной вклад в атомные температурные факторы для кристаллов молекулярных соединений вносят колебания молекул или колебания составляющих ее частей как целого.

В соответствии с рассматриваемой моделью «жесткого тела» [10], гармоническое движение молекул в кристалле как целого в общем случае может быть описано при помощи трех тензоров: трансляционного ( $T$ ), либрационного ( $L$ ) и трансляционно-либрационного (корреляционного) ( $S$ ), содержащих 20 независимых компонент. При этом среднеквадратичные смещения любого атома, т. е. компоненты его температурного фактора в гармоническом приближении, представляемого в виде так называемого теплового эллипсоида, могут быть выражены через эти тензоры, а также через равновесное положение атома в явном виде. Таким образом, описание теплового движения молекулы в кристалле, содержащей  $n$  независимых атомов, при помощи  $6n$  температурных параметров эллипсоидов тепловых колебаний каждого атома, может быть сведено к рассмотрению лишь 20 компонент трех  $LTS$ -тензоров. Эти компоненты определяют МНК, либо беря в качестве «переменных»  $6n$  уже уточненных компонент  $U_{ij}(B_{ij}, \beta_{ij})$  индивидуальных температурных фак-

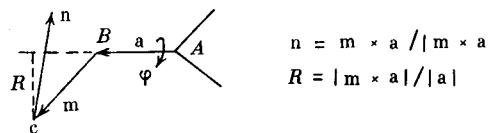
<sup>2</sup> В последнее время стало общепринятым называть эти параметры параметрами среднеквадратичных атомных смещений (английская аббревиатура *MSDA* — mean square displacement amplitudes), поскольку вклад в фактор Дебая — Валлера («температурный» фактор) вносят не только атомные колебания, но и разной природы статические смещения атомов из положений равновесия.

торов, либо уточняя *LTS*-тензоры непосредственно по дифракционным данным [45].

Мерой физической значимости температурных параметров и пригодности *LTS*-модели является соответствие между этими параметрами, полученными из дифракционных данных ( $U_{ij}^{\text{эксп}}$ ) и рассчитанными по модели жесткого тела ( $U_{ij}^{\text{теор}}$ ). Очевидно, если разница  $\Delta U_{ij} = (U_{ij}^{\text{эксп}} - U_{ij}^{\text{теор}})$  мала и близка к погрешности экспериментального определения  $\sigma(U_{ij})$ , температурные параметры соответствуют модели жесткого тела в пределах достигнутой точности.

Однако очевидно, что рассмотренная модель чрезсчур упрощена и не всегда несоответствие величин  $U_{ij}^{\text{эксп}}$  и  $U_{ij}^{\text{теор}}$  следует понимать лишь как указание на наличие экспериментальной ошибки в определении  $U_{ij}^{\text{эксп}}$ . Медленные низкочастотные ( $\omega \leq 500 \text{ см}^{-1}$ ) внутримолекулярные колебания, не учитываемые в *LTS*-модели, могут вносить заметный вклад в величины  $U_{ij}$  и именно выделение таких движений, которые могут быть предвестниками конформационных превращений в кристаллах, представляет существенный интерес. Поэтому в дальнейшем, после появления модели жесткого тела, были разработаны другие, более сложные варианты описания теплового движения атомов в кристаллах, позволяющие, в частности, учитывать нежесткость молекулярного скелета. Одной из первых попыток учесть внутримолекулярные движения при описании атомных тепловых параметров явилась модель «наездника», широко используемая для описания тепловых колебаний терминальных атомов в молекулах, в частности атомов Н [46]. Далее следует отметить модель Джонсона, получившую название «сегментированного жесткого тела» [47], которая затем получила развитие для описания теплового движения макромолекул [48], работы Гамильтона и сотр. [49] по исследованию торсионных осцилляций метильных групп в различных органических молекулах (по нейтронографическим данным). Недавно был предложен метод анализа тепловых параметров, при котором возможен расчет силовых постоянных медленных внутримолекулярных движений, основанный на включении в процедуру МНК параметров квазинормальных мод этих движений наряду с параллельным уточнением компонент *LTS*-тензоров [50]. Процедура была успешно опробована для описания теплового движения в двух производных липидов, характеризующихся существенными торсионными либрациями вокруг одинарных связей, связывающих жесткий циклический скелет молекул с гибкими алифатическими цепями.

В последние годы в практике подобных исследований получила развитие довольно простая однопараметрическая модель [51, 52], в которой наряду с расчетом соответствующих *LTS*-тензоров возможен учет и вычисление амплитуд внутримолекулярных торсионных колебаний. В этой модели для каждого атома или группы атомов, которые могут совершать торсионные колебания вокруг рассматриваемой связи (например, колебания атома С вокруг связи А—В), вводится единственный параметр  $\varphi$  — амплитуда либрации.



$$n = m \times a / |m \times a|$$

$$R = |m \times a| / |a|$$

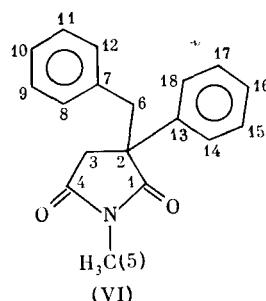
Если амплитуда либрации не очень велика, ее можно рассматривать как движение атома С в направлении единичного вектора  $n$ . Дополнительное смещение атома С в результате такого внутримолекулярного движения составляет  $\varphi R$ , и это движение накладывается на смещение молекулы в кристалле как целого. Среднеквадратичная амплитуда  $\langle \varphi^2 \rangle$ , также как и компоненты *LTS*-тензоров, уточняются МНК. Рассмотренная модель оказалась весьма работоспособной и пригодной для описа-

ния внутримолекулярных движений в кристаллах с довольно большими торсионными амплитудами ( $\varphi < 20-25^\circ$ ).

Однако в общем случае при анализе и интерпретации значений температурных параметров в рамках простой *LTS*-модели жесткого тела или с использованием ее более усложненных вариантов часто возникают трудности, связанные как с упрощенностью моделей, так и чисто математические [53]. В связи с этим при интерпретации температурных параметров важное значение приобретает поиск других критериев их качества и достоверности, имеющих простой физический смысл.

Для молекулярных кристаллов одним из способов проверки качества атомных тепловых параметров и выявления типов реализующихся в кристаллах внутримолекулярных движений (или разупорядоченности) является расчет разностей  $\Delta$  среднеквадратичных амплитуд встречных колебаний пар атомов в направлении химической связи между ними (так называемый тест Хиршфельда [15] на «жесткость» связи:  $\Delta_{AB} = Z_{AB}^2 - Z_{BA}^2$ , где  $Z^2$  — проекция среднеквадратичных амплитуд колебаний атомов A и B на направление связи A—B в исследуемом соединении). Если в молекуле для данной химической связи между атомами A и B величина  $\Delta_{AB}$  мала ( $\lesssim 10^{-4} \text{ \AA}^2$ ), что соответствует существенно меньшим значениям амплитуд валентных колебаний атомов по сравнению с колебаниями молекул в кристалле как целого, то тепловые эллипсоиды атомов A и B правильно передают характер атомных движений. Если же  $\Delta$  существенно больше  $10^{-4} \text{ \AA}^2$ , то в значения тепловых параметров атомов A и B, по-видимому, вносят вклад какие-либо дополнительные атомные смещения или же при их расчете имеется систематическая ошибка. Для структурно жестких систем, например для молекул с трехмерными каркасами или для циклических систем, при корректно определенных значениях тепловых параметров величины  $\Delta$  должны быть малыми и для всех пар валентно несвязанных атомов, что подтверждает жесткость всего молекулярного скелета. Однако, если тест на жесткость химических связей выполняется, а расчет  $\Delta$  для некоторых пар химически несвязанных атомов в молекулах дает значения  $\Delta \gg 10^{-4} \text{ \AA}^2$ , этот результат может свидетельствовать о наличии в данной молекуле определенных типов внутримолекулярных движений. Подобный расчет величин  $\Delta$  в последнее время часто используют для выявления типов таких движений [16].

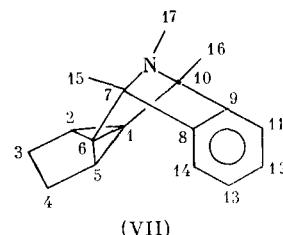
В качестве одного из примеров анализа величин  $\Delta$  рассмотрим результат исследования кристалла 3-фенил-3-бензил-N-метилсукцинимида (VI) при 100 K [54]:



Среднее значение  $\Delta$  для всех 23 пар химически связанных атомов в (VI) составляет  $21 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$ , что сравнимо со значением  $\sigma(\Delta) \simeq 15 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$ . Значения  $\Delta$  для пар валентно несвязанных атомов в трех фрагментах: N-метилсукцинимидном (8 атомов), бензильном (7 атомов) и фенильном (6 атомов) также малы и равны  $19, 24$  и  $11 (\times 10^{-4} \text{ \AA}^2)$  соответственно, что указывает на их структурную жесткость. Напротив, расчет средних величин  $\Delta$  для пар несвязанных атомов, принадлежащих разным фрагментам, указывает на нежесткость молекулярного скелета (VI) в целом:  $\Delta = 71 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$  (имид—бензил),  $38 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$  (имид—фенил) и  $44 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$  (бензил—фенил). Вероятно, эта структурная нежесткость обус-

ловлена возможностью торсионных колебаний трех циклов относительно одинарных связей C(2)–C(6), C(7)–C(6) и C(2)–C(13) центрального фрагмента молекулы (VI).

При исследовании структуры производного [3.1.1]пропеллана (VII) было установлено (структурные данные при 95 К [55]), что для всех пар химически связанных атомов тест Хиршфельда на жесткость связей выполняется с большой точностью ( $\Delta_{cp}=3(7) \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$ ), что указывает на высокое качество дифракционных данных. Вся молекула в целом также достаточно жесткая, среднее значение  $\Delta$  для всех пар валентно несвязанных атомов (кроме пар с участием атома C(17) метильной группы при атоме N) составляет менее  $10 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$ .



(VII)

Расчет величины  $\Delta$  для несвязанных пар атомов с участием атома C(17), однако показывает, что имеется заметное движение этого атома относительно атомов углерода C(8)–C(14) правой части молекулы (смещение в направлении C(17) ... C(8)–C(14)) и, напротив, относительно атомов левой части молекулы (атомы C(1)–C(7), C(10), C(15), C(16)) подобного встречного дополнительного движения не наблюдается:

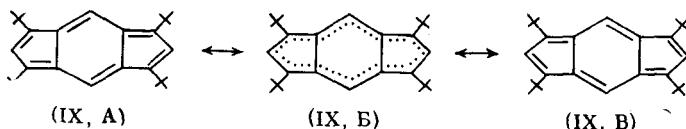
	C(1)–C(7), C(10), C(15), C(16)	C(8)	C(9)	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)
$\Delta (\times 10^4 \text{ \AA}^2)$	0–6	17	21	33	39	38	25

Таким образом, дополнительное движение (зафиксированное в тепловых параметрах структуры) атома C(17) метильной группы осуществляется по дуге вокруг атома азота, т. е. отвечает началу возможного пути обращения конфигурации у этого атома.

Расчет разностей  $\Delta$  для одного и того же соединения, исследованного при разных температурах, позволяет в ряде случаев установить наиболее легко «вымораживаемые» виды внутримолекулярных колебаний. В частности, проведенное в [56] исследование тригонально-бипирамидального фосфорана  $\text{Cl}_3\text{P}(\text{CCl}_3)_2$  (VIII) при 153 К показало структурную жесткость молекулы: расчет разностей  $\Delta$  для всех химически связанных, а также несвязанных пар атомов, находящихся на расстоянии  $\leq 3,2 \text{ \AA}$ , дает среднеквадратичную величину  $\Delta = 7 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$ . Напротив, аналогичный расчет с использованием высокотемпературных данных (300 К, [57]) приводит к величине  $\Delta = 85 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$ , причем наибольшими значениями  $\Delta$  ( $\Delta = (112–166) \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$ ) характеризуются валентно несвязанные пары с участием атомов лишь одной из двух аксиальных  $\text{Cl}_3\text{C}$ -групп, что очевидно указывает на дополнительную либрацию этой группы в кристалле, зафиксированную также по данным ЯКР  $^{35}\text{Cl}$ . Оцененный из дифракционных данных барьер вращения этой группы оказался равным  $\sim 57 \text{ кДж/моль}$  [58]. Возможность либрации лишь одной из двух  $\text{Cl}_3\text{C}$ -групп обусловлена их разным окружением в кристалле.

Разумеется, конкретный тип внутримолекулярных движений (или наличие неупорядоченности) в кристаллах, анализируя лишь величины  $\Delta$ , установить сложно. Однако расчет  $\Delta$  является очень простым и надежным критерием для выявления наличия таких эффектов. Например, при уже упоминавшемся выше исследовании производного циклобутадиена (I) при 123 К [25] наличие остаточной разупорядоченности цикла проявляется в относительно большом по сравнению с другими значениях величин  $\Delta_{c,c}$  для углеродных атомов центрального цикла ( $\Delta_{c,c} =$

$=19 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$ ). Напротив, изучение строения производного S-индацена (IX) при комнатной и низкой (100 K) температурах показало [59], что молекула в кристалле имеет собственную  $D_{2h}$ -симметрию карбоцикла, что отвечает выровненной структуре (Б) и согласуется с данными ЯМР  $^{13}\text{C}$  [60]:



Анализ разностей  $\Delta_{c,c}$  для атомов углерода цикла в молекуле (IX) подтверждает его структурную жесткость ( $\langle\langle\Delta_{c,c}^2\rangle\rangle^{1/2}=7 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$ ), что исключает возможность существования в кристалле валентных изомеров (А) и (В). Полученный результат заставил авторов [59] высказать предположение, что в рассматриваемом случае возможна либо стабилизация в кристалле делокализованной неароматической 12- $\pi$ -электронной системы, либо геометрия молекулы соответствует стабилизированному кристаллической упаковкой переходному состоянию реакции валентной изомеризации.

В связи с изложенным представляется перспективным анализ величин  $\Delta$  в кристаллах различных тautомерных соединений, а также в кристаллах соединений с прочными Н-связями (например, типа О—Н…О) и центральным положением атома Н. Такой анализ позволит выявить вклад в наблюдаемую в кристалле структуру возможных «предельных» валентных форм.

Более существенную информацию о внутримолекулярных движениях (что позволяет установить не только качественную, но и количественную меру таких движений) получают с использованием рассмотренной выше однопараметрической модели [51, 52], из которой можно рассчитать среднеквадратичные амплитуды внутримолекулярных торсионных колебаний  $\langle\phi^2\rangle$  данного атома или атомной группировки вокруг выбранной оси. Из  $\langle\phi^2\rangle$  далее можно с использованием известных формул рассчитать силовые константы  $f$  и другие характеристики таких движений [16, 61]:

$$f = kT/\langle\phi^2\rangle. \quad (1)$$

Строго говоря, при расчете силовой постоянной либрационного движения ( $f=4\pi^2 I v^2$ , где  $I$  — момент инерции,  $v$  — частота, в  $\text{см}^{-1}$ ) следует пользоваться квантовомеханическим выражением для  $\langle\phi^2\rangle$ :

$$\langle\phi^2\rangle = \frac{\hbar}{8\pi^2 I v^2} \operatorname{Coth}\left(\frac{\hbar v}{2kT}\right). \quad (2)$$

Однако, как показано в [61], выражение (2) сводится к классическому выражению (1) с точностью не хуже 1% при значениях частоты  $v < 0,2T$  ( $v$  — в  $\text{см}^{-1}$ ,  $T$  — в K), что при обычных температурах справедливо почти для всех группировок кроме  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{NH}_2$  и  $-\text{NH}_3$ . Задавшись обычной формой вращательного потенциала  $V$ :  $V=B(1-\cos n\phi)/2$ , где  $B$  — высота потенциального барьера, и разложив  $V$  в ряд, получим:

$$V = \frac{B}{2} [1 - (1 - n^2\phi^2/2 + \dots)] \simeq \frac{Bn^2\phi^2}{4}. \quad (3)$$

Приравнивая это выражение к величине  $V=f\phi^2/2$ , имеем в классическом пределе

$$B \simeq 2f/n^2 = 2kT/n^2\langle\phi^2\rangle. \quad (4)$$

Таким образом, из определенных по дифракционным данным значений  $\langle\phi^2\rangle$  можно оценить не только частоты и силовые постоянные, но и высоты барьеров медленных внутримолекулярных колебаний в кристаллах. При допущении правильности выбранной формы косинусоидально-

Таблица 1

Барьеры внутримолекулярных движений некоторых атомных групп в кристаллах, оцененные по рентгеновским дифракционным данным [58, 61, 62]

Группа	Атом, связанный с группой	Значение барьера (кДж/моль)	
		расчет по уравнению (4)	по данным других методов
$-\text{CH}_3^*$	Тригональные С, N Тетраэдрические С, N, P O	$B_3=1,5 \div 9,6$ $B_3=4 \div 26$ (ср. 11) $B_3=1 \div 9$ (ср. 4)	1,2—8,5 (кристалл) 12—22 (газ) 4,5 (CH <sub>3</sub> OH, газ) 15—19 (кристалл)
$-\text{CF}_3$	Тригональный С Тетраэдрический С	$B_3=4 \div 10$ (ср. 7) $B_3=8 \div 66$ (ср. 25)	4—7 (газ) 13—25 (газ) 11—17 (кристалл, ЯМР)
$=\text{PCl}_3$	Тригональный N в фосф-азосоединениях $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NR}$	$B_3=31 \div 58$	21—38 (кристалл, ЯКР, ЯМР)
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$	Переходные металлы Fe, Ni, Rh, Ru, Os	$B_5=7 \div 23$	10—25 (кристалл, ЯМР, неупругое рассеяние нейтронов)
$\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$	Переходные металлы Fe, Ru, Os	$B_5=9 \div 19$	10—30 (кристалл, ЯМР)

\* По данным нейтронографии.

го потенциала выражение (4) оказывается достаточно корректным (ошибка менее 10%), если высота барьера  $B$  превышает  $12kT/n^2$  [61], т. е. если среднеквадратичная амплитуда  $\langle\varphi^2\rangle < 0,17$  рад<sup>2</sup> ( $\varphi < 25^\circ$ ). Оценка возможных барьеров  $B$ , а также частот и силовых постоянных для более чем 300 групп, проведена авторами [61] на основании соответствующих расчетов величины  $\langle\varphi^2\rangle$  из экспериментальных значений температурных параметров  $U_{i,i}$  в 125 различных структурах молекулярных кристаллов с использованием Кембриджского банка кристаллоструктурных данных. Некоторые результаты, включая полученные недавно в [58, 62] данные, приведены в табл. 1. Как видно из этой таблицы, рассчитанные величины барьеров попадают в интервал значений, найденных при помощи других методов. Подобные оценки могут оказаться полезными особенно при отсутствии соответствующих экспериментальных данных, полученных с помощью других методов (неупругое рассеяние нейтронов, релаксационные методы ЯМР, спектроскопия ЯКР и др.) или же при сопоставлении различных методов. В связи с этим отметим приведенные в таблице результаты оценки барьеров вращения циклопентадиенильных и перметилированных циклопентадиенильных колец в металлоценах, для которых наблюдается хорошее согласие с ЯМР-релаксационными данными, а также данные по барьерам вращения в фос-фазосоединениях, согласующиеся с исследованиями этих соединений методом ЯКР.

Важную роль при изучении характеристик и особенностей тепловых колебаний атомов в кристаллах играют многотемпературные исследования. В первую очередь такие исследования позволяют изучать природу разупорядоченности [7], выявляя ее статический (связанный с сосуществованием в кристалле в одних и тех же позициях нескольких различных ориентаций или конформаций молекул или полидоменной природой образца) или динамический (связанный с медленными внутримолекулярными движениями, характеризующимися большой амплитудой) характер. Подобное разделение типов упорядочения, естественно, условно, поскольку оно может определяться лишь высотой барьера, разделяющего в кристалле разные ориентации и конформеры, расположенные в одной позиции кристалла; кроме того, возможно наличие в кристалле обоих типов беспорядка.

При разупорядочении статического типа охлаждение кристаллов до определенных температур не должно приводить к закономерному умень-

шению температурных факторов атомов разупорядоченных группировок, что естественно, так как в данном случае обычно большие значения тепловых параметров отражают лишь наличие в кристалле молекул (или их фрагментов) с другими ориентациями и конформациями, а не какие-либо атомные движения. Напротив, при изучении систем с динамической разупорядоченностью можно ожидать довольно резкого уменьшения температурных параметров некоторых атомов структуры при понижении температуры, так как обычно этот тип разупорядочения связан с движениями, характеризующимися довольно большой амплитудой и малой частотой, т. е. с наиболее легко «вымораживаемыми» видами колебаний. Некоторые примеры использования низкотемпературных данных для уменьшения разупорядочения были рассмотрены выше.

Отметим также, что из анализа температурной зависимости заселенности отдельных позиций в динамически разупорядоченных структурах можно оценить и энергетические характеристики рассматриваемого процесса. Так, при многотемпературном исследовании 1,3,5-трибензил-1,3,5-триазациклогексана (X) при 293, 268, 250 и 127 К [63] обнаружено, что заселенность аксиальных и экваториальных позиций атомов N закономерно меняется с температурой, что отвечает их инверсии. Из дифракционных данных были рассчитаны значения  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  процесса инверсии атомов N. Другие примеры подобных оценок рассмотрены в [11].

В ряде случаев интересные качественные выводы о характере конформационных и, порой, химических превращений молекул в кристаллах можно делать лишь анализируя форму тепловых атомных эллипсоидов. Например, в кристаллах, содержащих молекулы и комплексы с насыщенным гибкими 5-членными циклами, в том числе металлоциклами, довольно часто при комнатной температуре обнаруживается конформационная разупорядоченность последних, в результате чего в кристалле сосуществуют два конформера (форма каждого из них — полукресло), переход между которыми осуществляется по механизму псевдовращения [64]. Большую группу таких соединений представляют многочисленные этилендиаминные комплексы металлов. Отдельные ориентации циклов на картах электронной плотности в таких системах обычно не обнаруживаются и разупорядоченность, как правило, проявляется в существенной вытянутости эллипсоидов тепловых колебаний атомов C этилендиаминовых (*en*) лигандов нормально плоскости эффективно уплощенного пятичленного цикла. Рассчитанные эффективные амплитуды колебаний атомов C перпендикулярно плоскости цикла аномально велики и составляют 0,3–0,4 Å; одинарная связь C—C при этом оказывается нереально короткой ( $\sim 1,4$  Å [64]). Эта разупорядоченность, очевидно, имеет динамическую природу, так как при охлаждении кристаллов таких соединений металлоциклы приобретают характерную для них конформацию полукресла, а геометрия циклов становится «нормальной». Подобное изменение было обнаружено в исследовании комплекса  $\text{Cr}(\text{en})_3(\text{SCN})_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$  в температурном интервале 293–133 К [65], причем переход полностью обратим и имеет непрерывный характер.

Аналогичная разупорядоченность 5-членного пирролидинового цикла обнаружена в рентгеноструктурном исследовании дигидрата 1-пирролидинкарбодитоата натрия  $\text{Na}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (XI) при 295, 150 и 27 К [66]. При 295 К цикл эффективно уплощен (выход атомов C(4) и C(5) из плоскости атомов S(1), C(1), N составляет 0,245(5) и  $-0,151(7)$  Å соответственно), тепловые эллипсоиды атомов C(4) и C(5) сильно вытянуты в направлении, перпендикулярном плоскости цикла (рис. 3), а одинарная связь C(4)—C(5) вследствие конформационной разупорядоченности нереально короткая, ее длина составляет 1,394(8) Å. При 150 К неупорядоченность вымораживается лишь частично (выход атомов C(4) и C(5) из указанной плоскости равен 0,269(6) и  $-0,259(6)$  Å соответственно, длина связи C(4)—C(5) 1,419(8) Å), что согласуется с величиной барьера псевдовращения пирролидинового цикла, соизмеримого с  $kT$  при 150 К. Полное упорядочение структуры имеет место при

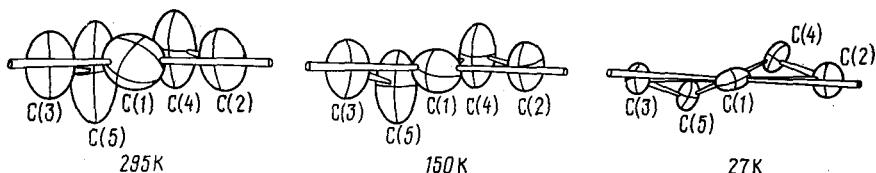


Рис. 3. Общий вид пирролидинового лиганда вдоль связи C(1)—N в структуре дигидрата 1-пирролидинкарбодитиоата натрия (XI) при трех температурах 295, 150 и 27 К в представлении атомов вероятностными эллипсоидами тепловых колебаний [66]

27 К: конформация цикла — полукресло, выход из плоскости атомов C(4) и C(5) составляет 0,328(7) и -0,373(7) Å, длина связи C(4)—C(5) равна 1,511(10) Å, т. е. имеет обычное для одинарной связи типа C(sp<sup>3</sup>)—C(sp<sup>3</sup>) значение.

Анализ параметров атомных тепловых смещений оказывается важным и при рассмотрении многих физических свойств кристаллов [11], в частности, при рассмотрении механизма структурных и магнитных (спиновых) фазовых переходов, при исследовании свойств жидкокристаллического состояния (молекулы-мезогены обычно характеризуются наличием жесткого центрального ядра и подвижными боковыми группировками, которые в кристалле совершают намного более интенсивные колебания, чем центральное ядро молекулы [67]), при изучении биологических макромолекул [68, 69].

В качестве примера остановимся на интересном типе разупорядочения в кристалле, наблюдаемом при изучении комплексных соединений, содержащих ян-теллеровские ионы (например, Cu<sup>2+</sup>) или соединений со спиновыми переходами типа «высокий спин — низкий спин» в различных октаэдрических комплексах железа.

Известно, что вырожденное основное электронное состояние  $^2E_g$  иона Cu<sup>2+</sup> при идеальной октаэдрической координации  $[\text{CuL}_6]^{2+}$  (L — какой-либо лиганд) оказывается неустойчивым вследствие эффекта Яна-Теллера и в результате этого симметрия иона понижается для снятия вырождения [70]. Октаэдрическая координация иона искажается, например, до тетрагональной, и именно эти искажения приводят к разупорядочению структуры (поскольку осью тетрагонального искажения может быть любое из трех направлений в октаэдре). Однако часто эти искажения бывают невелики, поэтому их можно зарегистрировать лишь по аномальным значениям температурных параметров во фрагменте  $[\text{CuL}_6]$ , сохраняющем усредненную симметрию октаэдра. Такие аномалии обнаруживаются при расчете рассмотренных выше разностей  $\Delta$  среднеквадратичных «встречных» амплитуд атомных колебаний. В табл. 2 приведены данные [42] для двух изоструктурных соединений типа  $\text{K}_2\text{PbM}(\text{NO}_2)_6$  (M = Cu, Ni), характеризующихся идеальной октаэдрической симметрией анионов  $[\text{M}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$  (все связи M—N кристаллографически эквивалентны) [42]. Существенное различие между структурами заключается однако в том, что Cu<sup>2+</sup>-комплекс характеризуется ян-теллеровскими искажениями, поэтому для этого иона невозмож но существование идеального октаэдра и по существу наблюдаемая в

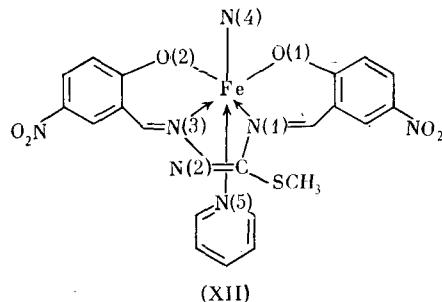
Таблица 2

Среднеквадратичные амплитуды  $U$  (Å<sup>2</sup>) колебаний атомов M (Cu, Ni) и N в направлении связей между ними в октаэдрических анионах  $[\text{M}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ , их разности  $\Delta_{M, N}$  и расстояния  $R_{M-N}$  [42]

Параметр	$[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$	$[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$
$U_N$	0,0380 (20)	0,0132 (9)
$U_M$	0,0172 (1)	0,0110 (1)
$\Delta_{M, N}$	0,0208 (20)	0,0022 (10)
$R_{M-N}$ , Å	2,111 (4)	2,080 (2)

в кристалле структура является разупорядоченной. Вследствие этого значения разностей  $\Delta_{m,n}$  для двух изоструктурных соединений различаются почти на порядок: 0,0208(20) и 0,0022(10) Å<sup>2</sup>. Из их разности можно оценить величину ян-тэллеровского искажения (~0,14 Å).

Исследование октаэдрического комплекса Fe с 4-дентатным несимметричным S-метилизотиосемикарбазидным лигандом L [Fe(Py)(L)·(NCS)] (XII)



при 293 и 163 К показало [71], что при уменьшении температуры значительно изменяется геометрия координационного узла атома Fe, что может быть обусловлено переходом атома металла в низкоспиновое состояние при охлаждении образца.

По данным ЭПР и  $\gamma$ -резонансной (ГР) спектроскопии атом Fe(3+) в (XII) при комнатной температуре находится в высокоспиновом состоянии ( $S=\frac{5}{2}$ ), а при охлаждении соединения происходит непрерывный фазовый переход в низкоспиновое состояние ( $S=\frac{1}{2}$ ), причем переход полностью завершается лишь при ~80 К. Согласно данным ГР-анализа, содержание высокоспиновой формы при 163 К (температура дифракционного эксперимента) уменьшается до ~20%, что приводит к существенному изменению геометрии Fe-октаэдра: он сжимается, причем связь Fe—N с участием атома N(5) Ру-лиганда укорачивается на 0,105(4) Å; уменьшение длин других связей Fe—N составляет 0,045—0,076(4) Å. При 163 К геометрические параметры FeN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-узла оказываются близкими к характерным для соответствующих низкоспиновых комплексов Fe(3+). Однако «незавершенность» спинового перехода при 163 К, т. е. наличие в кристалле остаточной разупорядоченности, отчетливо проявляется в аномальных значениях атомных тепловых параметров структуры при низкой температуре. Так, среднее значение хиршфельдовских разностей  $\Delta$  для связей Fe—N и Fe—O при 293 К (100% высокоспиновой формы) составляет  $31 \cdot 10^{-4}$  Å<sup>2</sup>, тогда как при 163 К (20% высоко- и 80% — низкоспиновой формы) эта величина возрастает втрое до  $91 \cdot 10^{-4}$  Å<sup>2</sup>. Соответственно резко ухудшаются при 163 К и формальные показатели LTS-модели ( $R=5,6\%$  при 293 К и  $R=18,6\%$  при 163 К). (При расчете LTS-тензоров учитывали лишь атомы ближайшего окружения металла.) Приведенные примеры показывают, что параметры атомных тепловых смещений могут служить надежными «индикаторами» тонких структурных изменений в кристаллах, в частности связанных с различными фазовыми переходами.

В заключение этой части обзора отметим, что в последнее время появилась реальная возможность извлечения из прецизионных рентгеновских дифракционных данных количественной информации об эффективных (одночастичных) потенциалах атомов в кристаллах [72]. Известно, что индивидуальные атомные температурные факторы  $T(\mathbf{q})$  ( $\mathbf{q}$  — вектор рассеяния) являются фурье-образами функции распределения  $P(R)$  (функции плотности вероятности) положений ядер или центроидов электронной плотности (при дифракции нейтронов или рентгеновских лучей соответственно). В классическом высокотемпературном приближении функцию  $P(R)$  можно записать в виде

$$P(R) = \exp[-V(R)/kT] / \int \exp[-V(R)/kT] dR, \quad (5)$$

где  $V(R)$  – потенциальная энергия атома, совершающего колебания в эффективном поле соседей. Разлагая  $V(R)$  в ряд по степеням смещения относительно положения равновесия и используя квазигармоническое приближение [72], из значений коэффициентов разложения можно восстановить эффективный потенциал данного атома в кристалле. Коэффициенты этого разложения обычно уточняют МНК. Существенно, что рассматриваемое разложение не обязательно должно ограничиваться гармоническими членами ряда; в рамках данного подхода возможен и учет ангармонизма атомных колебаний.

Первые расчеты эффективных атомных потенциалов были связаны с изучением ионной проводимости [73] и прецизионным изучением электронного распределения и ангармонизма атомных колебаний в кристаллах простых неорганических соединений [74]. В дальнейшем этот подход был распространен и на исследования более сложных соединений, в частности он был использован для расчета эффективных потенциалов атомов Си в высокотемпературных сверхпроводниках [75]. В то же время концепция эффективных атомных потенциалов может оказаться полезной и для решения различных кристаллохимических задач. В частности, с параметрами таких потенциалов связаны силовые постоянные и характеристические частоты химических связей. Установление конкретного характера такой связи, вероятно, позволит на более высоком уровне изучать различные динамические процессы в кристаллах.

#### IV. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В КРИСТАЛЛАХ

Экспериментальное определение распределения электронной плотности  $\rho(r)$  в кристаллах и выявление тонкой электронной структуры химической связи являются одним из важнейших направлений современного рентгеноструктурного анализа [6, 17–19, 76]. Подобные исследования позволяют рассматривать основные, ставшие традиционными, представления о природе химической связи на языке экспериментально наблюдаемых распределений  $\rho(r)$ . Как отмечалось, наиболее распространенной формой изучения особенностей функции  $\rho(r)$  является анализ карт деформационной электронной плотности  $\delta\rho(r)$  (ДЭП), имеющей простой физический смысл. В частности, форма, расположение и высота максимумов и/или минимумов  $\delta\rho(r)$  относительно атомных ядер и линий, соединяющих химически связанные атомы, позволяют «визуализировать» важнейшие черты электронного строения молекул и кристаллов в области химических связей разных типов.

Основные принципы интерпретации карт электронного распределения изложены в ряде обзоров [76–79] и монографий [17–19], поэтому нет необходимости подробно на них останавливаться. Ограничимся характерными примерами исследований последних лет, в основном относящимися к прецизионному низкотемпературному изучению распределения электронной плотности в кристаллах простейших (обычно низкоплавких) молекулярных соединений, а также некоторых более сложных соединений новых типов, для которых экспериментальные данные по электронному распределению до недавнего времени отсутствовали.

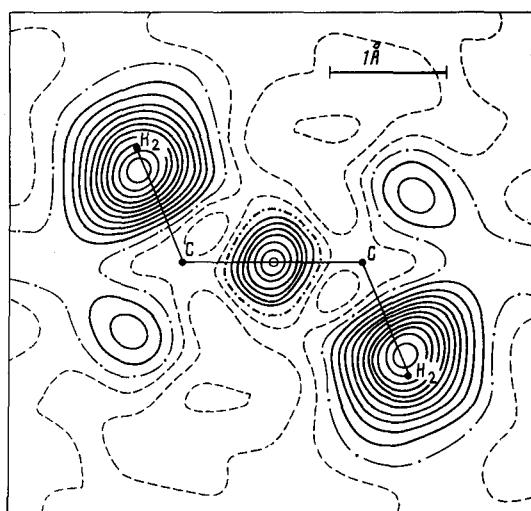
Важность подобных исследований простейших соединений обусловлена в первую очередь возможностью проведения для них неэмпирических квантовохимических расчетов электронного распределения высокого уровня точности, что позволяет сопоставить теоретические данные с экспериментом и проверить основные теоретические концепции, разрабатываемые для описания природы химической связи. Критическое сопоставление подобных теоретических и экспериментальных результатов дано в [80, 81]. Кроме того, именно в кристаллах простейших соединений доля валентных электронов часто оказывается наибольшей, поэтому соответствующие особенности карт ДЭП, связанные с перераспределением внешних электронов атомов и образованием химических

связей, могут быть экспериментально зарегистрированы с наибольшей точностью и достоверностью.

Заметим, что современные неэмпирические расчеты молекул с небольшим числом электронов ( $\sim 20-25$ ) позволяют рассчитать электронную плотность в межъядерном пространстве с точностью  $0,05-0,10 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Возможности дифракционного эксперимента в восстановлении функции  $\rho(r)$  несколько выше — точность определения электронной плотности в области химической связи достигает  $0,02-0,04 \text{ e}/\text{\AA}^3$  [18].

Помимо этого, метод рентгеновской дифракции применим для изучения электронного распределения в сложных многоатомных кристаллах, а также кристаллах, содержащих атомы тяжелых элементов ( $Z < 70$ ). Неэмпирические квантовохимические расчеты подобных соединений требуемого высокого уровня точности пока крайне трудоемки и малочисленны. Вследствие этого прецизионный рентгеновский дифракционный метод нередко оказывается единственным доступным методом получения данных по электронному распределению при исследовании сложных соединений. Последнее обстоятельство оказывается весьма существенным при изучении распределения электронной плотности и особенностей химической связи в кристаллах соединений новых типов.

Рис. 4. Сечение ДЭП транс-идного фрагмента  $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$  молекулы этана [82]. На этом и последующих рисунках на картах ДЭП сплошные изолинии соответствуют положительной ДЭП, пунктирные — отрицательной, штрих-пунктирные — нулевой. Изолинии проведены через  $0,05 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . (При расчете ДЭП для молекулы этана электронную плотность атомов  $\text{H}$  не вычитали из полной плотности  $\rho(r)$ )



Рассмотрение особенностей карт ДЭП в области различных химических связей целесообразно начать с анализа результатов исследования кристаллов этана, этилена и ацетилена — простейших органических молекул, содержащих одинарную, двойную и тройную связи между атомами углерода [82]. Для молекулы этана (данные при 85 К) сечение ДЭП в плоскости транс-идного фрагмента  $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$  характеризуется наличием отчетливо выраженного симметричного максимума высотой  $0,35(4) \text{ e}/\text{\AA}^3$ , расположенного посередине между атомами  $\text{C}$  (рис. 4). Этот результат находится в соответствии с представлениями об образовании в этане одинарной ковалентной  $\sigma$ -связи (длина связи  $\text{C}-\text{C}$  в кристалле  $1,532 \text{ \AA}$ ). В этилене максимум ДЭП на двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  длиной  $1,313 \text{ \AA}$  (данные при 85 К) характеризуется большей высотой ( $0,50 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , рис. 5, а), причем наличие  $\pi$ -компоненты в связывании обнаруживается в отчетливой вытянутости максимума ДЭП в направлении, перпендикулярном плоскости молекулы и линии двойной связи (рис. 5, б). Эффективность этого  $\pi$ -взаимодействия, вероятно, может быть оценена по степени вытянутости эллипсоидального сечения (соотношению полуосей эллипса) в плоскости, нормальной линии связи. Полученный результат интересно сопоставить со значением так называемой «эллиптичности» связи ( $\varepsilon$ ) в этилене  $\varepsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1 = 0,74$ , рассчитываемой квантовохимически из данных по электронной плотности  $\rho(r)$ ,

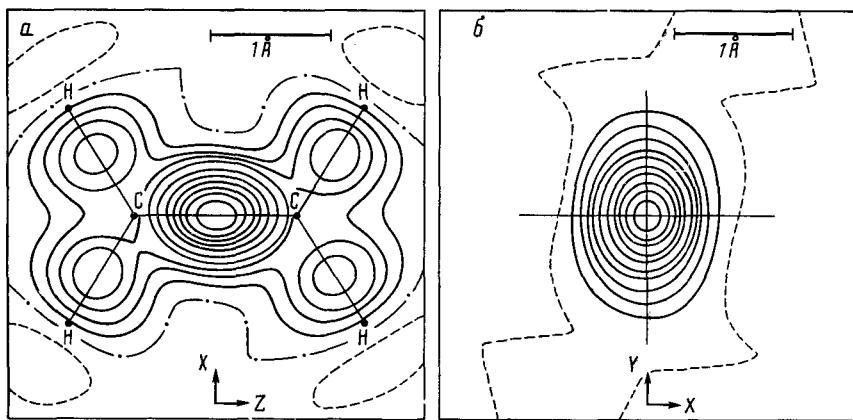


Рис. 5. Сечение ДЭП молекулы этилена в плоскости молекулы (а) и в плоскости, нормальной связи С—С и проходящей через ее середину (б). Изолинии проведены через  $0,05 \text{ e}/\text{\AA}^3$

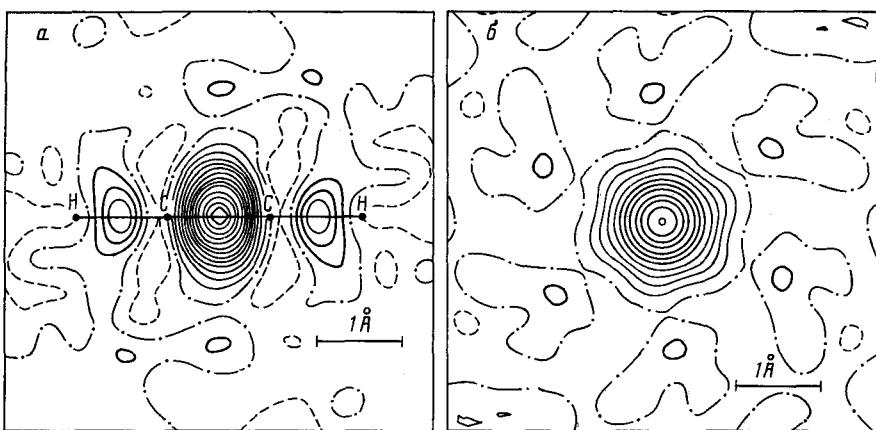


Рис. 6. Карта ДЭП молекулы ацетилена (а) и сечение в плоскости, перпендикулярной тройной связи и проходящей через центр молекулы (б). Изолинии проведены через  $0,05 \text{ e}/\text{\AA}^3$

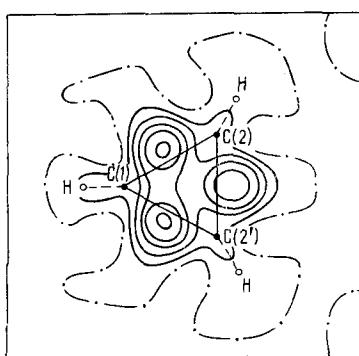
где  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — собственные значения матрицы гессиана  $\rho(r)$  в двух взаимно перпендикулярных направлениях, нормальных линии связи [83].

Сечения ДЭП молекулы ацетилена (данные при 141 К) представлены на рис. 6, а, б. Высота максимума ДЭП в центре тройной связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  (1,182 Å) составляет  $0,60 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , причем карта ДЭП фактически количественно совпадает с данными теоретического расчета  $\text{C}_2\text{H}_2$  [82]. Подчеркнем, что поскольку в ацетилене образуются две  $\pi$ -связи во взаимно перпендикулярных направлениях, то в сечении, нормальном линии связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  уже не наблюдается характерной эллиптичности максимума ДЭП (рис. 6, б).

Сечение ДЭП в плоскости атомов С молекулы циклопропана показано на рис. 7 (структурные данные [84] получены при 94 К). Оно характеризуется наличием отчетливо выраженных максимумов, локализованных между ядрами атомов С и смещенных с линий связи С—С во внешнюю сторону треугольника. Величина смещения составляет  $\sim 0,20 \text{ \AA}$ , что является наглядным подтверждением представлений об «изогнутых» связях в напряженных малых циклах. Аналогичное смещение максимумов ДЭП с линий связи С—С обнаружено и в ряде других исследованных соединений с малыми циклами или напряженными трехмерными каркасами. Например, в молекуле тетра-(трит-бутил)тетраэдрана максимумы ДЭП смещены во внешнюю сторону тетраэдрического каркаса молекулы на  $0,36 \text{ \AA}$  [85]. В исследованном в [86] при 163 К

перфторированном производном трициклооктана  $C_8F_{12}$  (XIII) (рис. 8), содержащем конденсированные насыщенные 4-членные циклы, максимумы ДЭП смещены с линий связи С–С на значительно меньшую величину ( $\sim 0,15 \text{ \AA}$ ), что свидетельствует о меньшей напряженности связей в 4-членных карбоциклах по сравнению с 3-членными.

Рис. 7. Сечение ДЭП через плоскость атомов С молекулы циклопропана. Изолинии проведены через  $0,05 \text{ e}/\text{\AA}^3$



Рассмотренные выше примеры относились к молекулам органических соединений, химическая связь в которых может быть описана в рамках представлений о формировании таких соединений за счет образования в них локализованных двухцентровых связей. В соединениях, в которых по существующим представлениям образуются существенно **многоцентровые связи с электронной делокализацией** (например, в молекулах боранов или карборанов, кластерных соединениях металлов), распределение ДЭП в области связи выглядит иначе. На рис. 9, *a*, *b* приведены

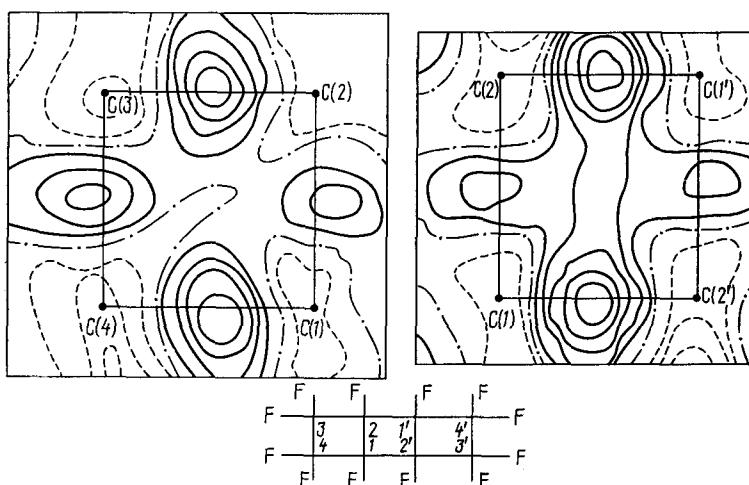


Рис. 8. Сечение ДЭП в перфтортрициклооктане (XIII), проведенное через плоскости 4-членных циклов молекулы. Изолинии проведены через  $0,1 \text{ e}/\text{\AA}^3$

карты ДЭП в сечениях, проведенных через карборановое ядро (рис. 9, *a*) и треугольные  $B_3$ - и  $B_2C$ -грани (рис. 9, *b*) икосаэдра в структуре 9-азидо-*m*-карборана (XIV) [87] (структурные данные получены при 163 К). В соединении (XIV) максимумы ДЭП отчетливо не локализуются на ребрах В–В и В–С икосаэдра или вблизи линий, соединяющих атомные ядра, как это имело место в рассмотренных выше примерах. Избыточная (положительная) ДЭП распределена фактически непрерывно в области треугольных граней, но с небольшим смещением ДЭП на  $B_2C$ -грани в сторону более электроотрицательного атома С. Сечение через центр икосаэдра (рис. 9, *a*) показывает, что внутри карборанового каркаса ДЭП имеет отрицательное значение ( $-0,16 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ), а вся избыточная электронная плотность сконцентрирована в небольшом

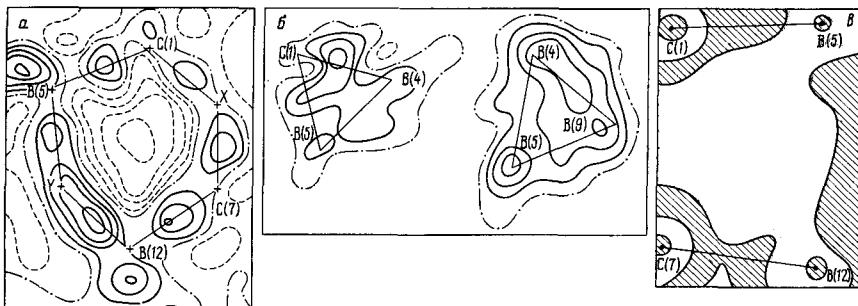


Рис. 9. Распределение электронной плотности в 9-азидо-*m*-карборане (XIV): *а* — сечение ДЭП через центр икосаэдра, проходящее через атомы C(1), B(5), C(7), B(12), середины связей B(2) — B(3) (X) и B(9) — B(10) (Y) (изолинии проведены через 0,04 e/Å<sup>3</sup>); *б* — сечение ДЭП через треугольные B<sub>3</sub>- и B<sub>2</sub>C-грани; *в* — сечение лапласиана  $\nabla^2\rho(r)$  через центр икосаэдра, проходящее через атомы C(1), B(5), C(7) и B(12) (в заштрихованных областях  $\nabla^2\rho < 0$ )

сферическом поверхностном слое икосаэдра, причем фактически непрерывно. Таким образом, связь в карборанах, судя по виду карт ДЭП, осуществляется за счет поверхностной делокализации электронной плотности, что согласуется с высказанными ранее [88] теоретическими представлениями.

Дополнительным подтверждением полученных для соединения (XIV) результатов является расчет из экспериментальных данных карт лапласиана электронной плотности  $\nabla^2\rho(r)$ , характеризующего кривизну функции  $\rho(r)$  в трех взаимно перпендикулярных направлениях. По определению, лапласиан функции  $\rho(r)$  является суммой вторых частных производных:

$$\nabla^2\rho(r) = \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2}, \quad (6)$$

причем, в соответствии с локальной записью теоремы вириала для энергии электронов  $2E_{\text{кин}}(r) + E_{\text{пот}}(r) = 1/4\nabla^2\rho(r)$  [89, 90], отрицательные значения функции  $\nabla^2\rho(r)$  в молекулярных системах отвечают частям пространства, в которых локальная электронная плотность повышенна и в которых доминирует стабилизирующий систему вклад потенциальной энергии. По сравнению с разностными картами ДЭП, карты  $\nabla^2\rho(r)$  обладают важным преимуществом: для их построения нет необходимости рассчитывать электронную плотность опорного состояния  $\rho^0(r) = \sum_{\text{ат}}\rho_{\text{ат}}^0$

(промолекулы), вычитаемую из  $\rho(r)$  при расчете ДЭП. По этой причине карты  $\nabla^2\rho(r)$  являются существенным, а иногда и более информативным дополнением карт ДЭП при изучении электронного распределения в кристаллах [18]. На рис. 9, *в* приведена карта  $\nabla^2\rho(r)$  (сечение проведено через карборановое ядро) молекулы (XIV), характеризующаяся широкой областью положительных значений лапласиана внутри карборанового ядра, т. е. внутри ядра концентрация электронной плотности понижена, что находится в соответствии с видом аналогичной карты ДЭП (ср. с рис. 9, *а*). Подчеркнем также, что вблизи атомов С на рис. 9, *в* располагаются области  $\nabla^2\rho(r) < 0$ , т. е. области локальной концентрации  $\rho(r)$ , что согласуется с большей электроотрицательностью этих атомов по сравнению с атомами В.

При изучении электронного распределения в соединениях, содержащих атомы с заполненными более чем наполовину валентными оболочками (N, O, F, P, S, Cl и т. п.), вблизи таких атомов часто наблюдаются максимумы ДЭП, которые можно связать с местами локализации неподеленных электронных пар (НЭП) этих атомов. В зависимости от природы атома, молекулы и характера структуры кристалла максимумы НЭП могут характеризоваться существенно различной высотой, ориентацией относительно других связей в молекуле и степенью диффузности.

Особенности проявления на картах ДЭП неподеленных пар атомов N и O исследовались неоднократно и изучены подробно (см. например, [81]). Эти НЭП фактически всегда отчетливо видны на картах электронной плотности, причем по характеру их расположения можно делать выводы о степени гибридизации соответствующих атомов.

Остановимся на особенностях электронного распределения в области НЭП атомов галогенов. Вблизи атомов фтора НЭП, как правило, проявляются менее отчетливо, особенно при построении карт ДЭП традиционным «X-X»-методом (см. выше), что отчасти может быть связано с их локализацией вблизи ядер атомов F, где ошибка экспериментального определения  $\delta\rho(r)$  велика. Тем не менее при использовании более гибких, например многопараметрических мультипольных моделей представления ДЭП, вблизи атомов F обнаружаются максимумы избыточной плотности, расположенные нормально линиям связи с участием этих атомов. В качестве примера можно привести данные работы [91, 92] по изучению электронного распределения в кристалле тетрафторторитетофталодинитрила  $C_6F_4(CN)_2$  (XV) при 98 K (погрешность определения ДЭП в (XV) в области химических связей оставляет  $0,02 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , карты ДЭП построены с использованием модели Хиршфельда [93], рис. 10).

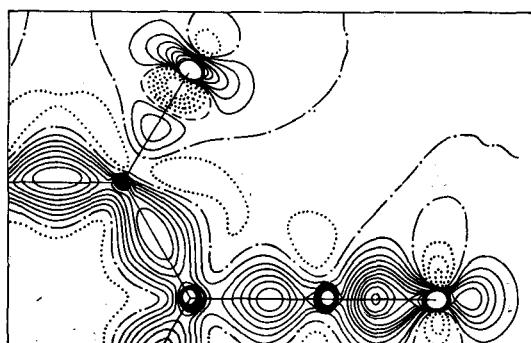


Рис. 10. Статическая карта ДЭП в плоскости молекулы  $C_6F_4(CN)_2$  (мультипольная модель). Изолинии проведены через  $0,1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

Заметим, что при построении карт  $\delta\rho(r)$  с использованием упомянутых выше различных мультипольных моделей, электронную плотность кристалла представляют аналитически в виде разложения  $\rho(r)$ , например по угловым гармоникам или их комбинациям. Параметры этого разложения (заселенности мультиполей и экспоненциальные множители в их радиальных частях), также как и все остальные позиционные и тепловые параметры структуры уточняют МНК, причем первый член в разложении функции  $\rho(r)$  отвечает либо электронной плотности свободного атома  $\rho^0(r)$  (деформационная модель Хиршфельда [93]), либо электронной плотности  $\rho_{\text{внутр.}}(r)$  атомного остова (модель Стюарта [94] или Хансена–Коппенса [95]).

В последнее время предложены и более сложные модели аналитического представления  $\rho(r)$  (см. обзор [18]), причем существенно, что именно аналитическое представление функции  $\rho(r)$  и  $\delta\rho(r)$  значительно упрощает задачу расчета зависящих от этих функций свойств кристаллов [79]. В то же время, мультипольное представление данных по электронному распределению требует уточнения значительно большего числа независимых параметров в схемах МНК. Вследствие этого использование низкотемпературных дифракционных данных в подобных исследованиях молекулярных кристаллов часто оказывается необходимым, так как лишь это позволяет получить достаточное количество отражений (в том числе высокогорловых), необходимых для значимого уточнения дополнительных мультипольных параметров.

Характерными примерами являются данные для кристаллов  $LiNO_3 \cdot 3H_2O$  (при 295 и 120 K [96]) и имидазола (при 293 и 103 K [97]), в

которых электронную плотность моделировали с помощью мультиполей Хиршфельда и Стюарта соответственно. В обоих случаях авторы указывали на недостаточную точность и объем экспериментальных данных, полученных при комнатной температуре, что приводило к искажению картины электронного распределения.

Вблизи ядер ковалентно связанных атомов Cl пики НЭП последних обычно проявляются отчетливо. В частности, при исследовании фосфорана  $\text{Cl}_3\text{P}(\text{CCl}_3)_2$  при 153 К [56] установлено наличие хорошо локализованных максимумов положительной ДЭП высотой 0,2–0,3  $\text{e}/\text{\AA}^3$  вблизи ядер атомов Cl, расположенных от последних на расстояниях 0,7–0,8  $\text{\AA}$  и ориентированных в направлениях, перпендикулярных связям P–Cl и C–Cl (рис. 11)<sup>3</sup>. По характеру расположения эти пики должны отве-

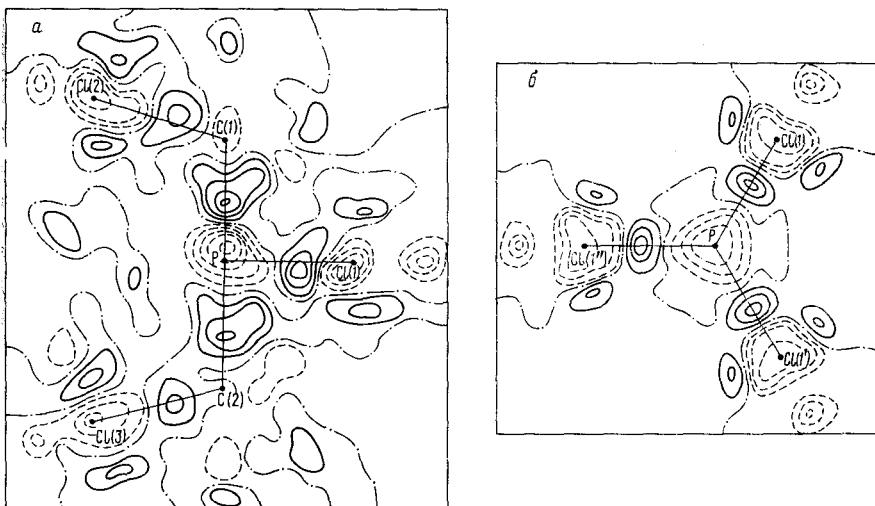


Рис. 11. Сечения ДЭП в аксиальной (а) и экваториальной (б) плоскостях молекулы фосфорана  $\text{Cl}_3\text{P}(\text{CCl}_3)_2$  (VIII). Изолинии проведены через  $0,1 \text{ e}/\text{\AA}^3$

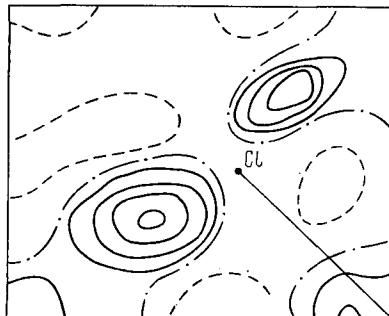
чать НЭП атомов Cl, имеющим заметный *p*-характер. Кроме того, за ядрами атомов Cl на продолжениях связей P–Cl и C–Cl имеются минимумы ДЭП, свидетельствующие об участии в формировании соответствующих связей *p<sub>σ</sub>*-орбиталей атомов Cl. Отметим также интересную особенность рис. 11, связанную с наличием на аксиальных «гипервалентных» связях P–C в этом соединении двух мощных максимумов ДЭП высотой 0,35 и 0,40  $\text{e}/\text{\AA}^3$ . Наличие таких максимумов согласуется с известным фактом предпочтительности аксиального расположения электроотрицательных заместителей в пентаковалентных фосфоранах.

Интересный пример проявления НЭП атомов Cl на картах ДЭП обнаружен при исследовании кристалла тетрафторбората дифторхлорония  $\text{ClF}_2^+\text{BF}_4^-$  (данные [98] при 153 К). При комнатной температуре это легко гидролизующееся соединение представляет эквимолярную смесь газообразных  $\text{ClF}_3$  и  $\text{BF}_3$ . На карте ДЭП, проходящей в биссектральной плоскости «уголкового» катиона  $\text{ClF}_2^+$  (угол F–Cl–F 96,4°), вблизи атома Cl имеются два максимума, расположенных под углом  $\sim 150^\circ$  (рис. 12), положение которых можно связать с локализацией двух НЭП атома Cl. Дополнительное окружение центрального атома до искаженного тетраэдрического, эти НЭП (в соответствии с представлениями Гиллеспи об отталкивании электронных пар химических связей и НЭП [99]), должны занимать в пространстве больший телесный угол, чем электроны связей Cl–F, что и приводит к увеличению значения угла НЭП–Cl–НЭП в катионе  $\text{ClF}_2^+$  по сравнению с тетраэдрическим.

<sup>3</sup> Исследование (VIII) при комнатной температуре [57] свидетельствовало о значительных внутримолекулярных колебаниях  $\text{Cl}_3\text{C}$ -групп, что затрудняло надежное определение особенностей карт ДЭП.

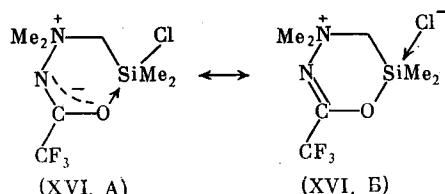
Полученные данные согласуются с результатами квантовохимического расчета [100] положения областей локальной концентрации электронной плотности, т. е. с расчетом распределения лапласиана  $\nabla^2\rho(r)$ , в соответствии с которым угол между минимумами  $\nabla^2\rho(r)$  в области связей Cl—F равен  $99^\circ$  (чему соответствует локализация валентных электронов связей Cl—F), а угол между двумя минимумами  $\nabla^2\rho(r)$  в биссектральной плоскости катиона составляет  $\sim 143^\circ$  (расстояние от ядра атома Cl до центров этих минимумов составляет 0,604 Å) [100]. Некоторые новые данные по расчету карт  $\nabla^2\rho(r)$  с целью локализации электронных пар атомов галогенов обсуждаются в [101].

Рис. 12. Сечение ДЭП в структуре  $\text{ClF}_2^+\text{BF}_4^-$  в плоскости, нормальной плоскости катиона  $\text{ClF}_2^+$ , проходящее по бисектрисе угла F—Cl—F (прямая линия). Изолинии проведены через  $0,07 \text{ e}/\text{\AA}^3$



В последние годы, благодаря совершенствованию методик дифракционного эксперимента, а также благодаря успехам в синтезе соединений принципиально новых типов, часто крайне неустойчивых и имеющих весьма необычное и сложное строение, удалось расширить исследования по изучению электронного распределения в таких соединениях. Во многих случаях их высокая сложность не позволяет проводить для таких соединений квантовохимические расчеты распределения электронной плотности, что делает актуальным получение экспериментальных данных об особенностях их электронной структуры. Рассмотрим примеры таких исследований в ряду **элементоорганических соединений**.

Изучение распределения ДЭП в тригонально-бипирамидальном производном 5-координированного кремния (XVI) было предпринято [102] как часть систематических структурных исследований [103] кремний-органических соединений с дополнительной внутримолекулярной координацией Si...O в «гипервалентном» фрагменте [O—Si—X]. Прецизионное исследование (XVI) при 163 К показало, что атом Si имеет координацию тригональной бипирамиды с аксиальным расположением атомов Cl и O (угол Cl—Si—O равен  $172^\circ$ , выход атома Si из экваториальной плоскости трех атомов C в сторону атома O составляет 0,076 Å). Связь Si—Cl (2,434(1) Å) в молекуле (XVI) очень сильно удлинена, а связь Si—O (1,880(1) Å), напротив, близка к ковалентной, хотя также несколько превышает типичное значение длины этой связи. Карбонильная связь C=O в (XVI) удлинена до 1,285(2) Å, а связь C=N 1,289(1) Å фактически соответствует двойной связи типа  $-\text{N}=\text{C}(sp^2)$ . Полученные результаты позволяют высказать предположение, что электронная структура молекулы (XVI) может быть представлена суперпозицией «пределных» валентных форм (A) и (B):



Сечение ДЭП в аксиальной плоскости молекулы, содержащей атомы Cl, Si, O и C(1) показывает (рис. 13, a), что один из максимумов ДЭП

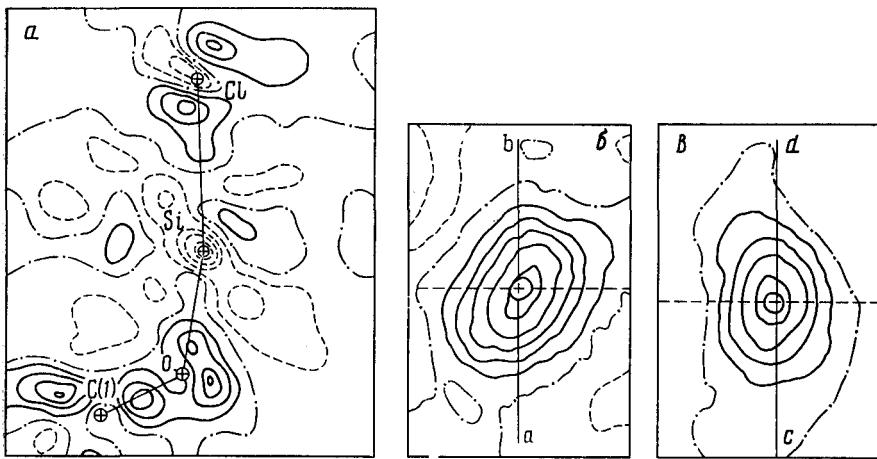


Рис. 13. Сечения ДЭП в молекуле (XVI): *а* — в аксиальной плоскости через атомы Cl, Si, O и C(1) (изолинии проведены через  $0,07 \text{ e/}\text{\AA}^3$ ); *б*, *в* — нормально связям C(1)—O и C(1)—N(1), проходящие через их середины (изолинии проведены через  $0,05$  (*б*) и  $0,07$  (*в*)  $\text{e/}\text{\AA}^3$ )

вблизи атома O высотой  $0,24 \text{ e/}\text{\AA}^3$ , обычно приписываемых НЭП этого атома, ориентирован точно в направлении аксиальной связи Si—O. В то же время, отдельного максимума на связи Si—O, появление которого можно было бы ожидать в случае образования обычной ковалентной связи Si—O, в молекуле (XVI) не обнаружено. На второй аксиальной связи Si—Cl отчетливые пики положительной ДЭП видны лишь в непосредственной близости от ядра атома Cl, а посередине связи Si—Cl величина ДЭП близка к нулю. В этом отношении карта ДЭП в области рассматриваемой связи существенно отличается от найденной для таких же, но более коротких ( $2,09$ — $2,15 \text{ \AA}$ ) связей Si—Cl в ранее исследованном тригонально-бипирамидальном трихлорсилилтетрагидрофенантролиновом производном 5-координированного Si [104]. Карта ДЭП в области связей Si—Cl для этого соединения содержит отчетливые максимумы на линиях Si—Cl, а также максимумы в области НЭП атомов Cl, расположенные нормально связи Si—Cl.

Подобная картина распределения ДЭП, характерная для ковалентно связанного атома Cl, наблюдается и в области связей P—Cl и C—Cl в фосфоране (VIII), см. рис. 11. Полученные для (XVI) данные очевидно свидетельствуют, что связь Si—Cl в (XVI) уже не может считаться в значительной степени ковалентной, а скорее в данном случае наблюдается координационное взаимодействие  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Si}$  (вклад формы (Б)). Этот вывод согласуется с увеличенной длиной связи Si—Cl в (XVI), а также с известным фактом [105], что при нуклеофильном замещении у 4-координированного атома Si атом Cl является «легко уходящей группой» (в виде аниона  $\text{Cl}^-$ ) из аксиальной позиции тригональной бипирамиды Si.

Степень электронной делокализации в амидной группировке N(1)—C(1)—O молекулы (XVI), между атомами которой возможно  $\pi$ -сопряжение, можно оценить по виду сечений ДЭП, проходящих нормально связям C(1)—O и N(1)—C(1) через их середины (рис. 13, *б*, *в*). Особенностью этих сечений является эллипсоидальная форма максимумов ДЭП, вытянутых вдоль линий (*ab*) и (*cd*), перпендикулярных плоскости N(1)—C(1)—O, показанной на рис. 13, *б*, *в* пунктиром. Форма максимумов является наглядным подтверждением (ср. с аналогичным сечением для этилена, рис. 5, *б*) вклада  $\pi$ -компоненты в формирование рассматриваемых связей, причем в случае связи N(1)—C(1) эта компонента выражена намного отчетливее, чем для связи C(1)—O (вклад формы (Б)). Таким образом, характер электронного распределения в молекуле (XVI) отчетливо свидетельствует о возможности представления ее элек-

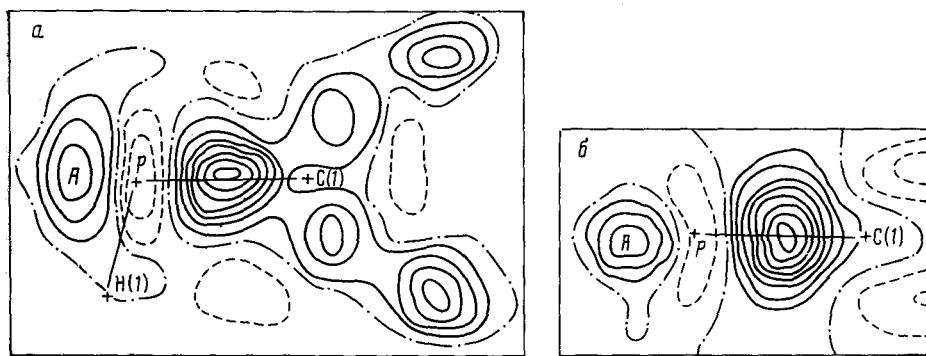


Рис. 14. Карты ДЭП в молекуле  $(Me_2N)_2C=P-H$  (XVII): *а* — сечение в плоскости атомов H(1), P, C(1) (изолинии проведены через  $0,05\text{ e}/\text{\AA}^3$ ); пик *A* — область НЭП атома P; *б* — сечение в  $\pi$ -плоскости связи C=P (изолинии проведены через  $0,05\text{ e}/\text{\AA}^3$ )

тронной структуры в виде суперпозиции приведенных выше форм (А) и (Б). Полученные данные по анализу карт ДЭП в (XVI) очевидно можно использовать для моделирования характера распределения электронной плотности «переходного состояния» реакции  $S_N2$ -замещения при тетраэдрическом атоме Si, идущей через образование промежуточных тригонально-бипирамидальных структур.

Другой пример связан с исследованием электронного распределения в производном двухкоординированного фосфора в фосфаалкене  $(Me_2N)_2C=P-H$  (XVII) (структурные данные [106] при  $163\text{ K}$ ). Фосфаалкены — соединения с группировкой  $\text{C}=\text{P}-$ , являются сравнительно новым классом производных фосфора, причем простейшие представители соединений этого типа, в том числе и (XVII), как правило являются низкоплавкими и неустойчивыми. Рентгеноструктурным исследованием большой группы фосфаалкенов ранее была доказана высокая склонность таких соединений к сопряжению двойной связи P=C с заместителями при атомах P и C [107], что может приводить к значительному удлинению двойной связи до  $\sim 1,76\text{ \AA}$  (в молекуле (XVII) длина связи P=C  $1,740(2)\text{ \AA}$ ) по сравнению с обычным значением  $\sim 1,66\text{ \AA}$  при отсутствии сопряжения. Для установления качественных особенностей электронного распределения в фосфаалкенах в [106] были построены карты ДЭП в области связей P=C и C—N молекулы (XVII). На рис. 14, *а* приведено сечение ДЭП в плоскости H—P=C (выход из этой плоскости атомов N(1, 2) составляет  $\pm 0,3\text{ \AA}$ ). Особенностью этой карты является наличие максимума ДЭП на связи P=C высотой  $0,39\text{ e}/\text{\AA}^3$ , расположенного приблизительно посередине связи, а также максимума *A* ( $0,18\text{ e}/\text{\AA}^3$ ), находящегося за ядром атома P на расстоянии  $\sim 0,65\text{ \AA}$ , фактически на продолжении линии связи C=P. В плоскости  $\pi$ -связи (рис. 14, *б*) максимум ДЭП характеризуется заметной эллиптичностью, указывая на существенный вклад в связывание  $\pi$ -компоненты. Такая же  $\pi$ -компонента заметна и на одинарных связях C—N(1, 2), сокращенных до  $1,348(4)$  и  $1,391(4)\text{ \AA}$ , что является доказательством наличия сопряжения в цепи P—C—N.

Максимум *A* вблизи атома P очевидно связан с локализацией НЭП этого атома, причем по характеру его расположения можно заключить, что эта НЭП имеет заметный *s*-характер. Этот вывод согласуется с данными неэмпирических квантовохимических расчетов простейших алкилиденфосфинов [106, 108].

Отметим, что существенный *s*-характер НЭП атома P позволяет объяснить тот факт, что в большом ряду структурно изученных фосфаалкенов (см. обзор [107]) валентный угол при 2-координированном атоме P всегда заметно меньше значения  $120^\circ$ , характерного для  $sp^2$ -гибридизации этого атома. Кроме того, повышенный *s*-характер НЭП фосфора в рассматриваемых соединениях может являться причиной того, что в

реакциях окислительного присоединения фосфаалкены обладают меньшей активностью, чем фосфины [109].

Таким образом, анализ карт ДЭП во многих случаях позволил наглядно выявить основные черты электронного распределения в рядах соединений различных типов, согласующихся с традиционными представлениями об их электронной структуре. На языке электронных распределений, в частности данных по ДЭП, сформулированы типичные особенности локализованных и делокализованных (многоцентровых) связей, напряженных (изогнутых) связей,  $\pi$ -связей, гипервалентных, координационных и дативных связей и т. д., а также получено наглядное подтверждение многим качественным электронным представлениям, используемым в химии.

В то же время, по мере накопления данных по ДЭП в различных классах соединений появился ряд «странных» результатов (см. обзор [76]), которые не вписывались в сложившиеся представления об электронном распределении в области химической связи. В частности, довольно трудным для понимания оказался факт наличия лишь очень слабых максимумов ДЭП или полного их отсутствия на некоторых одинарных ковалентных связях между атомами, валентные оболочки которых заполнены более, чем наполовину. Такой результат был обнаружен при изучении связей N—N в большой группе производных гидра-

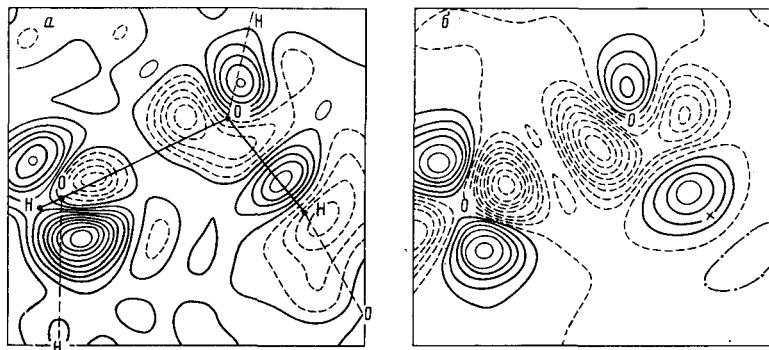


Рис. 15. Карты ДЭП в плоскости O—O—H молекулы пероксида водорода: *а* — экспериментальные данные [111], *б* — расчет [113]. Изолинии проведены через  $0,1 \text{ e}/\text{\AA}^3$

зина, на связях C—F, C—O, N—O и др. Например, при прецизионном низкотемпературном исследовании 1,2,7,8-тетрааза-4,5,10,11-тетраоксо-трицикло[6.4.1.1]тетрадекана (соединение (III), см. выше) было найдено, что высоты максимумов ДЭП на связях систематически уменьшаются в последовательности C—N>C—O>N—N>O—O, причем в области связи O—O ДЭП уже отрицательна [110]. В ряде других пероксидных соединений, в том числе в пероксиде водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  (данные [111] при 100 К) ДЭП на связи O—O также отрицательна (рис. 15). Эти факты противоречат традиционным представлениям о возникновении ковалентной связи как простой концентрации электронной плотности в пространстве между ядрами и берущим начало от ранних теоретических исследований электронного распределения в молекуле  $\text{H}_2$ ; тем не менее факты отсутствия значимых максимумов ДЭП в области рассматриваемых связей хорошо воспроизводятся в квантовохимических расчетах [81, 112–114].

Детальный анализ этого вопроса, проведенный в [17–19, 76, 112–117] показал, что образование связи в молекуле  $\text{H}_2$  имеет ряд специфических особенностей вследствие отсутствия в молекуле пространственных ограничений на  $\rho(r)$ , вводимых принципом Паули, поэтому молекула  $\text{H}_2$ , вероятно, не может считаться «классическим» примером при рассмотрении процесса образования ковалентной химической связи. Отсутствие пиков ДЭП в области рассмотренных выше связей вызвано тем,

что в подобных системах перестройка электронных оболочек атомов при образовании связей происходит таким образом, что отток электронов из межъядерного пространства вследствие принципа Паули превышает эффект увеличения электронной плотности в этой же области за счет интерференции атомных электронных облаков [115]. Поскольку карты ДЭП показывают характер перераспределения электронной плотности относительно «промолекулы» [116] (совокупности невзаимодействующих атомов), образование собственно ковалентной связи в ряде случаев маскируется другими электронными эффектами (в частности, перетоком части электронной плотности из межъядерного пространства в область НЭП), величина которых оказывается тем больше, чем больше заполнены валентные оболочки атомов, образующих химическую связь.

Сказанное позволяет заключить, что отсутствие положительной ДЭП в области химической связи не является необходимым свидетельством отсутствия ковалентной связи, а часто есть лишь результат «перевычета» электронной плотности, которая, естественно, не равна нулю в межъядерном пространстве ковалентно связанных атомов. Тем не менее, информативность карт ДЭП в подобных случаях снижается.

Подчеркнем также, что и наличие максимумов ДЭП между атомными ядрами не всегда является достаточным условием образования ковалентной химической связи [118]. В частности, вид теоретической карты ДЭП неустойчивой молекулы  $\text{Be}_2$  качественно не отличается от ДЭП в стабильных двухатомных молекулах, например в  $\text{N}_2$ : в обоих случаях в межъядерном пространстве  $\delta\rho(r) > 0$  [119]. Кроме того, даже при образовании простейших двухатомных молекул, таких как  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  и т. п. [84], пики положительной ДЭП концентрируются не только между ядрами, но и за ними в так называемых «несвязывающих» областях, что в соответствии с [120] приводит к уменьшению электростатических сил, связывающих ядра. Таким образом, при анализе карт ДЭП и их интерпретации необходимо детальное рассмотрение всех положительных и отрицательных областей таких карт в области атомных ядер, между которыми возможно образуются (или не образуются) химические связи.

Как отмечено в [118], для понимания причин возникновения химической связи в ряде случаев оказывается важным анализ изменений электронного распределения в непосредственной близости атомных ядер ( $r < 0,4 \text{ \AA}$ ). Электронная плотность в этих областях в основном определяет величины электростатических сил, действующих на ядра, однако именно эту часть  $\rho(r)$  довольно трудно установить экспериментально и теоретически с достаточно высокой точностью. Например, при мультипольном анализе ДЭП в молекуле  $\text{C}_6\text{F}_4(\text{CN})_2$  (XV) было найдено, что наличие весьма слабого максимума  $\delta\rho(r)$  на связи C—F (рис. 10) не может обеспечить требуемого в соответствии с известной теоремой Гельмана—Фейнмана баланса электростатических сил в молекуле. Для достижения этого баланса необходимо принять в расчет поляризацию внутренних электронных оболочек атомов F, причем по мнению Хиршфельда [92, 121], эта поляризация (деформация) атомного остова может быть экспериментально зафиксирована при совместном использовании прецизионных рентгеновских и нейтронографических данных и при точности локализации положений ядер  $\sim 10^{-4} \text{ \AA}$ . Такая погрешность может быть достигнута лишь с использованием дифракционных данных, полученных при гелиевых температурах.

Вследствие перечисленных выше сложностей интерпретации карт ДЭП в последние годы были разработаны другие варианты анализа экспериментальных данных по электронному распределению, в частности методики расчета карт лапласиана электронной плотности  $\nabla^2\rho(r)$  (см. выше), построение которых не требует вычитания из  $\rho(r)$  электронной плотности определенным образом выбранного «копорного» состояния. Анализ лапласиана  $\nabla^2\rho(r)$  является частью исследования топологических особенностей функции  $\rho(r)$  в рамках теории Бейдера [88–90], позволившей на сегодняшний день дать наиболее строгое определение

молекулярной структуры, атома в молекуле и химической связи. Детальное обсуждение результатов анализа свойств функций  $\rho(r)$ ,  $\delta\rho(r)$  и  $\nabla^2\rho(r)$  в рамках теории Бейдера применительно к изучению природы химических связей разных типов рассматривается в обзорах [18, 76, 83]. Здесь лишь подчеркнем, что совместный анализ восстановленных из прецизионного дифракционного эксперимента функций  $\delta\rho(r)$  и  $\nabla^2\rho(r)$  позволил значительно углубить представления о химической связи.

В заключении обзора кратко рассмотрим возможности использования прецизионных дифракционных данных, в том числе карт ДЭП, для интерпретации особенностей химической реакционной способности соединений. Заметим, что примеры таких исследований пока малочисленны, хотя в литературе достаточно подробно рассмотрены вопросы взаимосвязи реакционной способности молекул (например, способности к протонированию) с их квантовохимически рассчитанными электростатическими свойствами, в частности с молекулярным электростатическим потенциалом (МЭП) [122]. Карты МЭП, рассчитываемые методами квантовой химии, имеют простой физический смысл, а именно минимумы МЭП должны отвечать центрам протонирования рассматриваемого соединения.

В ряде работ [122–125] исследовано сходство и различие между соответствующими картами МЭП и ДЭП относительно простых молекулярных соединений и показано, что во многих случаях такие карты являются топологически сходными. Так, записывая, согласно [125], электростатический потенциал  $V(r)$  в точке  $r$  для молекулярной системы, характеризуемой функцией распределения электронной плотности  $\rho(r)$ , в виде суммы электронной и ядерной составляющих, имеем

$$V(r) = - \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|}, \quad (7)$$

где  $Z_A$  — ядерный заряд атома  $A$  с координатами  $R_A$  (суммирование по всем атомам молекулы). Вводя электронную плотность промолекулы  $\rho^*(r') = \sum_A \rho_A^*(r')$ , выражение  $V(r)$  можно представить в эквивалентном виде

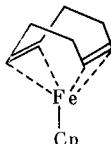
$$V(r) = - \int \frac{\rho(r') - \sum_A \rho_A^*(r')}{|r-r'|} dr' + \sum_A \left( \int \frac{-\rho_A^*(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{Z_A}{|R_A - r'|} \right). \quad (8)$$

В последней сумме выражение в круглых скобках есть атомный электростатический потенциал  $V_A(r)$ , поэтому (8) можно записать как

$$V(r) = - \int \frac{\delta\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \sum_A v_A(r). \quad (9)$$

Как было показано Политцером [126], в окрестности атома величина  $V_A(r)$  является положительной, поэтому знак потенциала определяется знаком  $\delta\rho(r)$  (функции ДЭП) и величиной интеграла в выражении (9). Из уравнения (9) следует, что отрицательные области МЭП (возможные центры протонирования или электрофильной атаки) молекул могут быть соотнесены с областями, в которых на соответствующих картах ДЭП имеются максимумы электронной плотности.

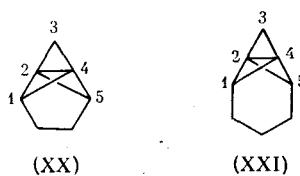
Рассмотрим некоторые примеры, подтверждающие сказанное. Так, при прецизионном исследовании ДЭП (данные [78] при 100 К) 17-электронного  $\pi$ -цикlopентадиенил- $\eta^4$ -1,5-циклооктадиенильного комплекса Fe (XVIII) и его аддукта с Li(ТМЕДА) (ТМЕДА — тетраметилэтилендиамин) было установлено, что атом Li в аддукте расположен в направлении стерически наиболее доступного (наименее экранированного) из группы максимумов ДЭП вблизи атома Fe исходного комплекса (XVIII), в котором эти максимумы, связанные с заселенными 3d-орбиталями атома металла, расположены октаэдрически.



(XVIII)

Полученный результат может указывать на существенно электростатический характер взаимодействия  $\text{Fe} \dots \text{Li}$  и иллюстрировать возможное направление электрофильной атаки по атому металла. Другим близким примером является проведенное в [127] исследование ДЭП в «кубаноподобном» тетраэдрическом кластере хрома  $(\eta^5\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{Cr}_4(\mu_3\text{-S})_4$  (XIX). На карте ДЭП этого соединения с внешней стороны тетраэдров  $\text{SCr}_3$  за атомами S были обнаружены максимумы ДЭП, интерпретированные как НЭП этих атомов. За счет именно этой особенности электронного распределения  $\mu_3\text{-S}$ -лиганд кластера сохраняет способность к слабой дополнительной «внешней» координации S ... Cu в комплексе (XIX) с  $\text{CuBr}_2$ .

Интересный результат недавно был получен при исследовании двух высокореакционноспособных производных [1.1.1]пропеллана (XX) и (XXI) (данные [128] при 81 K):



Длины мостиковых связей C(2)—C(4) между «инвертированными» атомами углерода в этих молекулах составляет 1,587 и 1,585 Å, причем ДЭП в области связей C(2)—C(4) отрицательна и близка к нулю (рис. 16). Напротив, с внешней стороны мостиковых связей вблизи атомов C(2) и C(4) имеются максимумы ДЭП высотой 0,10—0,15 e/Å<sup>3</sup>, положения которых авторы связывают с местом электрофильной атаки. Действительно, согласно [129], легкость протонирования [1.1.1]пропеллана обусловливает выраженную склонность этого соединения к ацетолизу. Наличие рассматриваемых максимумов несвязывающей электронной плотности при инвертированных атомах углерода в производных пропеллана подтверждено в [130] расчетами карт лапласиана электронной плотности таких соединений.

Новый подход к теоретическому изучению природы химической реакционной способности, основанный на анализе особенностей электронного распределения  $\rho(r)$  и связанных с  $\rho(r)$  характеристик, в первую очередь, лапласиана  $\nabla^2\rho(r)$ , предложен в [100]. Этот подход оказался тесно связанным с известным методом «границных орбиталей» Фукуи [132]. Показано, что области локализации в пространстве граничных молекулярных орбиталей *HOMO* и *LUMO* в случае ряда соединений отвечают областям локальной концентрации или разрежения электронной плотности, причем положения последних могут быть определены из анализа  $\nabla^2\rho(r)$ . В частности, анализ особенностей функции  $\rho(r)$  ряда карбонильных соединений свидетельствует о наличии в валентном окружении атома C так называемых «критических» седловых точек в распределении  $\rho(r)$ , в которых  $\nabla(\nabla^2\rho)=0$  и расположенных вблизи атомов C под углом  $\sim 110^\circ$  к линии связи C=O соответственно выше и ниже плоскости карбонильной группы [100]. Именно под этим углом очевидно осуществляется нуклеофильная атака на карбонильный атом C, что подтверждается данными структурных исследований [42]. В дополнение к сказанному отметим также данные работ [133, 134], в которых из анализа квантовохимически рассчитанных карт  $\nabla^2\rho(r)$  сделан вывод о механизме рас-

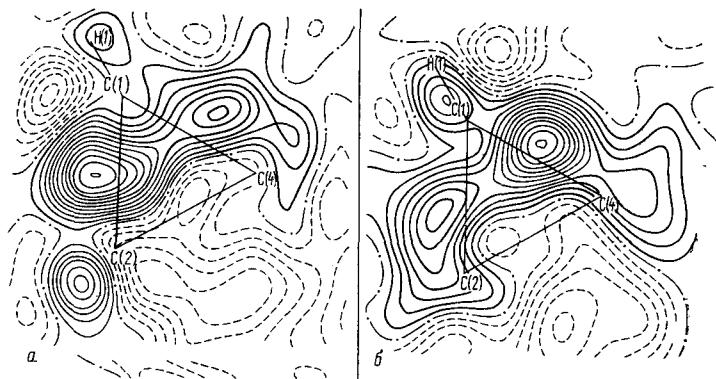


Рис. 16. Сечения ДЭП, в [1.1.1]пропеллановых производных XX (а) и XXI (б), проведенные через атомы C(1)–C(2)–C(4) 3-членных циклов. Изолинии проведены через  $0,025 \text{ e}/\text{\AA}^3$

крытия трехчленного цикла в протонированном диметилоксиране  $(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2\text{OH}^+$  при действии нуклеофилов.

Перечисленные примеры показывают, что в области изучения физико-химических свойств различных соединений прецизионный рентгеновский дифракционный метод может дать новую интересную информацию о характере и особенностях распределения электронной плотности в молекулах. Однако в этом направлении пока сделаны лишь первые шаги. Расширение круга исследуемых соединений, а также дальнейшее повышение экспериментальной точности метода и совершенствование его расчетных методик очевидно должны привести к появлению в ближайшее время новых и важных результатов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Veith M., Frank W.//Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 81.
2. Антипин М. Ю., Троянов С. И., Стручков Ю. Т., Бреслер Л. С.//Металлоорган. химия. 1988. Т. 1. С. 111.
3. Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т., Шилова А. К. и др.//Металлоорган. химия. 1989. Т. 2. С. 331.
4. Cambridge Crystallographic Data Base. Release. 1988.
5. Асланов Л. А., Фетисов Г. В., Лактионов А. В. и др. Прецизионный рентгенодифракционный эксперимент/Под ред. Л. А. Асланова. М.: Изд-во МГУ, 1989. 220 с.
6. Dunitz J. D.//J. Chem. Soc. Jap. 1988. V. 61. P. 1.
7. Антипин М. Ю. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1989.
8. Henriksen K., Larsen F. K., Rasmussen S. E.//J. Appl. Cryst. 1986. V. 19. P. 390.
9. Dunitz J. D., Schomaker V., Trueblood K. N.//J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 856.
10. Schomaker V., Trueblood K. N.//Acta Crystallogr. B. 1968. V. 24. P. 63.
11. Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т.//Методы структурного анализа/Под ред. Б. К. Вайнштейна. М.: Наука, 1989. С. 21.
12. Seiler P.//Chimia. 1987. Bd. 41. S. 104.
13. Gramaccioli C. M., Filippini G.//Acta Crystallogr. A. 1983. V. 39. P. 784.
14. Gramaccioli C. M., Filippini G.//Ibid. 1985. V. 41. P. 356.
15. Hirshfeld F. L.//Ibid. 1976. V. 32. P. 239.
16. Trueblood K. N.//J. Mol. Struct. 1985. V. 130. P. 103.
17. Electron and magnetization densities in molecules and crystals./Ed. P. Becker. N. Y.: Plenum Press, 1980. 904 p.
18. Электронная кристаллохимия/Под ред. М. А. Порай-Кошица. М.: ВИНИТИ, 1986. 260 с.
19. Electron distributions and the chemical bond./Eds P. Coppens, M. B. Hall. N. Y.: Plenum Press, 1982. 473 p.
20. Hohenberg P., Kohn W.//Phys. Rev. B. 1964. V. 136. P. 864.
21. Rudman R. Low-temperature X-ray diffraction. N. Y.; L.: Plenum Press, 1976. 344 p.
22. Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т.//Дифракционные методы исследования вещества. Кишинев: Штиинца, 1981. С. 78.
23. Abramennov A. V., Almenningen A., Cyvin B. N. et al.//Acta chem. scand. 1988. V. A42. P. 674.
24. Irngartinger H., Reigler N., Malsch K.-D. et al.//Angew. Chem. Intern. Ed. 1980. V. 19. P. 211.
25. Irngartinger H., Nixford M.//Ibid. 1983. V. 22. P. 402.

26. Chinn J. W. Jr., Hall M. B.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 4930.
27. Rees R., Coppens P.//Acta Crystallogr. B. 1977. V. 33. P. 2015.
28. Wang Y., Angermund K., Goddard R., Kruger C.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 587.
29. Byers P., Hall M. B.//Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 2186.
30. Керби Э. Аномерный эффект кислородсодержащих соединений. М.: Мир, 1985. 171 с.
31. Jeffrey G. A., Pople J. A., Radom L.//Carbohydr. Res. 1974. V. 38. P. 81.
32. Williams J. D., Scarsdale J. N., Schafer L., Geise H. J.//J. Mol. Struct. 1981. V. 76. P. 11.
33. Brown K. L., Down G. L., Dunitz J. D., Seiler P.//Acta Crystallogr. B. 1982. V. 38. P. 1241.
34. Whittleton S. N., Seiler P., Dunitz J. D.//Helv. chim. acta. 1981. V. 64. P. 2614.
35. Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т., Шишков И. Ф. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 10. С. 2235.
36. Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т., Рудченко В. Ф. и др.//Там же. 1989. № 8. С. 1825.
37. Прохофьев А. И., Рудченко В. Ф., Игнатов С. М. и др.//Там же. 1989. № 8. С. 1819.
38. Allen F. H., Kirby J.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 6197.
39. Briggs A. J., Glenn R., Jones P. G. et al.//Ibid. 1984. V. 106. P. 6200.
40. Jones P. J., Kirby A. J.//Ibid. 1984. V. 106. P. 6207.
41. Burgi H. B.//Angew. Chem. Intern. Ed. 1975. V. 14. P. 460.
42. Burgi H. B., Dunitz J. D.//Accounts. Chem. Res. 1983. V. 16. P. 153.
43. Von Rague J., Schleyer P., Eluvathingal J. D., Spitznagel G. W.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 6393.
44. Сивин С. Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды. М.: Мир, 1972. 175 с.
45. Brock C. P., Blackburn J. R., Haller K. L.//Acta Crystallogr. B. 1984. V. 40. P. 493.
46. Busing W. R., Levy H. A.//Ibid. 1964. V. 17. P. 142.
47. Johnson C. K.//Thermal neutron diffraction. Ch. 9/Ed. B. M. T. Willis. Oxford Univ. Press, 1970. P. 132.
48. Holbrook S. R., Dickerson R. E., Kim S.-H.//Acta Crystallogr. B. 1985. V. 41. P. 255.
49. Hamilton W. C., Edmonds J. W., Tippe A., Rush J. J.//Discuss Faraday Soc. 1969. V. 48. P. 192.
50. He X. M., Craven B. M.//Acta Crystallogr. A. 1985. V. 41. P. 244.
51. Dunitz J. D., White D. N. J.//Ibid. 1973. V. 29. P. 93.
52. Trueblood K. N.//Ibid. 1978. V. 34. P. 950.
53. Filippini G., Gramaccioli C. M., Simonetta M., Suffiritti G. B.//Ibid. 1974. V. 30. P. 189.
54. Rosenfeld R. E., Jr., Trueblood K. N., Dunitz J. D.//Ibid. V. 34. P. 828.
55. Chakrabarti P., Seiler P., Dunitz J. D. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 7378.
56. Антипин М. Ю., Чернега А. Н., Стручков Ю. Т.//Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 631.
57. Антипин М. Ю., Чернега А. Н., Стручков Ю. Т.//Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. № 5. С. 105.
58. Занин И. Е., Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т.//Кристаллография. 1990. Т. 35 (в печати).
59. Dunitz J. D., Kruger C., Irngartinger H. et al.//Angew. Chem. Intern. Ed. 1988. V. 27. P. 387.
60. Hafner K., Stowasser B., Krimmer H.-P. et al.//Ibid. 1986. V. 25. P. 630.
61. Trueblood K. N., Dunitz J. D.//Acta Crystallogr. B. 1983. V. 39. P. 120.
62. Занин И. Е., Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т.//Кристаллография. 1990. Т. 35 (в печати).
63. Sim G. A.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. P. 1118.
64. Хокинс К. Абсолютная конфигурация комплексов металлов. М.: Мир, 1974. 430 с.
65. Brouly C., Spinat P., Whuler A., Herpin P.//Acta Crystallogr. B. 1977. V. 33. P. 1913.
66. Albertsson J., Oskarsson A., Stahl K. et al.//Ibid. 1980. V. 36. P. 307.
67. Брайан Р. Ф.//Журн. структур. химии. 1982. Т. 23. № 1. С. 154.
68. Frauenfelder H., Petsko G. A., Tsernoglou D.//Nature. 1979. V. 280. P. 558.
69. Glover I., Haneef I., Pitts J. et al.//Biopolymers. 1983. V. 22. P. 293.
70. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1986. 287 с.
71. Ямпольская М. А., Симонов Ю. А., Тутрэ К. И., Антипин М. Ю. и др.//Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. С. 3100.
72. Willis B. T. M.//Acta Crystallogr. A. 1969. V. 25. P. 277.
73. Zucker U. H., Schulz H.//Ibid. 1982. V. 38. P. 568.
74. Tanaka K., Marumo F.//Ibid. B. 1982. V. 28. P. 1422.
75. Абрамов Ю. А., Савина Е. А., Цирельсон В. Г. и др.//Всесоюз. совещ. по кристаллохимии неорганических соединений: тез. докл. Владивосток, 1989. С. 85.
76. Цирельсон В. Г., Антипин М. Ю.//Проблемы кристаллохимии. М.: Наука, 1989. С. 119.
77. Цирельсон В. Г., Нозик Ю. З., Урусов В. С.//Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 608.

78. *Angermund K., Claus K. H., Goddard R., Kruger C.*//*Angew. Chem. Intern. Ed.* 1985. V. 24. P. 237.
79. Цирельсон В. Г. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1989.
80. *Feil D.*//*Chem. Scr.* 1986. V. 26. P. 395.
81. *Breitenstein M., Dannohr H. et al.*//*Int. Rev. Phys. Chem.* 1983. V. 3. P. 335.
82. *Nes van G. J. H.*//*Thesis. Groningen Univ.* 1978.
83. *Cremer D., Kraka E.*//*Croat. chem. acta*. 1984. V. 57. P. 1259.
84. *Nijveldt D.*//*Thesis. Groningen Univ.* 1985.
85. *Iringartnger H., Jahn R., Maier G., Emrich R.*//*Angew. Chem. Intern. Ed.* 1987. V. 26. P. 3741.
86. Казьмина Н. Б., Антипин М. Ю., Середа С. В. и др.//*Журн. органич. хим.* 1990 (в печати).
87. Антипин М. Ю., Поляков А. В., Каппхан М. и др.//*Металлоорганическая химия*. 1990. Т. 3. С. 927.
88. Химические приложения топологии и теории графов/Под ред. Р. Кинга. М.: Мир, 1987. 560 с.
89. *Bader R. F. W., Essen H.*//*J. Chem. Phys.* 1989. V. 80. P. 1943.
90. *Bader R. F. W., Nguyen-Dang T. T., Tal Y.*//*Rep. Progr. Phys.* 1981. V. 44. P. 893.
91. *Dunitz J. D., Schweizer W. B., Seiler P.*//*Helv. chim. acta*. 1983. V. 66. P. 123.
92. *Hirshfeld F.*//*Acta Crystallogr. B*. 1984. V. 40. P. 484.
93. *Hirshfeld F.*//*Ibid. B*. 1971. V. 27. P. 769.
94. *Stewart R. F.*//*Ibid. A*. 1976. V. 35. P. 565.
95. *Hansen N., Coppens P.*//*Ibid. 1978. V. 34. P. 910.*
96. *Hermansson K., Thomas J. O., Olofsson I.*//*Ibid. C*. 1984. V. 40. P. 335.
97. *Epstein J., Ruble J. R., Craven B. M.*//*Ibid. B*. 1982. V. 38. P. 140.
98. Антипин М. Ю., Эллерн А. М., Суховерхов В. Ф., Стручков Ю. Т.//*Журн. неорганической химии*. 1988. Т. 33. С. 307.
99. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975. 273 с.
100. *Bader R. F. W., Mac Dougall P. J., Lau C. D. H.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 1594.
101. *Bader R. F. W., Gillespie R. J., MacDougall P. J.*//*Ibid.* 1988. V. 110. P. 7329.
102. Антипин М. Ю., Мачарашвили А. А., Стручков Ю. Т., Шкловер В. Е.//*Металлоорганическая химия*. Т. 3.
103. *Macharashvili A. A., Shklover V. E., Struchkov Yu. T. et al.*//*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988. P. 683.
104. *Klebe G., Bats J. W., Fueß H.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 5202.
105. *Deiters J. A., Holmes R.*//*Ibid.* 1987. V. 109. P. 1686.
106. *Chernega A. N., Korkin A. A., Antipin M. Yu., Struchkov Yu. T.*//*Heteroatomic Chem.* 1990. V. 2 (in press).
107. Чернеег А. Н., Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т.//*Журн. структурной химии*. 1988. Т. 29. № 2. С. 122.
108. *Lacombe S., Gonbean D. et al.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1988. V. 110. P. 6964.
109. Марковский Л. Н., Романенко В. Д., Рубан А. В. Химия ациклических соединений двухкоординированного фосфора. Киев: Наук. думка, 1988. 295 с.
110. *Dunitz J. D., Seiler P.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 7056.
111. *Savarieault J. M., Lehmann N. S.*//*Ibid.* 1980. V. 102. P. 1298.
112. *Kunze K. L., Hall M. B.*//*Ibid.* 1987. V. 109. P. 7617.
113. *Schwarz W. H. E., Mensching L., Valtazanos P., Von Niessen W.*//*Int. J. Quant. Chem.* 1986. V. 29. P. 909.
114. *Kunze K. L., Hall M. B.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1986. V. 108. P. 5122.
115. Рюдеберг К. Физическая природа химической связи. М.: Мир, 1967. 162 с.
116. *Hirshfeld F., Rzotkiewicz S.*//*Mol. Phys.* 1974. V. 27. P. 1819.
117. *Schwarz W. H. E., Valtazanos P., Ruedenberd K.*//*Theor. chim. acta*. 1985. V. 68. P. 471.
118. *Spackman M. A., Maslen E. N.*//*Acta Crystallogr. A*. 1985. V. 41. P. 347.
119. *Bader R. F. W., Henneker W. H.*//*J. Chem. Phys.* 1967. V. 46. P. 3341.
120. *Berlin T.*//*J. Chem. Phys.* 1951. V. 19. P. 208.
121. *Hirshfeld F. L.*//*J. Mol. Struct.* 1985. V. 130. P. 125.
122. Chemical application of atomic and molecular electrostatic potentials./Eds P. Politzer, D. G. Truhlar, N. Y.: Plenum Press, 1981. 187 p.
123. *Gadre S. R., Bendale R. D.*//*Chem. Phys. Lett.* 1986. V. 130. P. 515.
124. *Politzer P., Zilles B.*//*Croat. chem. acta*. 1984. V. 57. P. 1055.
125. *Weber J., Roch M., Williams A. F.*//*Chem. Phys. Lett.* 1986. V. 123. P. 246.
126. *Politzer P.*//*Theor. chim. acta*. 1975. V. 38. P. 159.
127. Словохотов Ю. Л., Антипин М. Ю. и др.//Докл. АН СССР. Т. 285. С. 1413.
128. *Seiler P., Belzner J., Bunz U., Szeimies G.*//*Helv. chim. acta*. 1988. V. 71. P. 2100.
129. *Wiberg K. B., Dailey W. P. et al.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1985. V. 107. P. 7247.
130. *Wiberg K. B., Bader R. F. W., Lau C. D. H.*//*Ibid.* 1987. V. 109. P. 985.
131. *Bader R. F. W., Mac Dougall P. J.*//*Ibid.* 1985. V. 107. P. 6788.
132. *Fukui K.*//*Accounts Chem. Res.* 1971. V. 4. P. 57.
133. *Cremer D.*//*Jahrb. Acad. Wiss. Gottingen*. 1984. Gottingen, 1985. S. 19.
134. *Cremer D., Bock C. W.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1986. V. 108. P. 3375.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмиянова АН СССР, Москва