

Анион-анионные взаимодействия: природа, энергия, роль в формировании кристаллов

Ю.В.Нелюбина, М.Ю.Антипин, К.А.Лысенко

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (499) 135 – 5085*

Проанализирован большой массив теоретических и экспериментальных данных, подтверждающих возможность существования в кристаллах связывающих взаимодействий между одноименно заряженными частицами, в частности анионами, которые вносят заметный вклад в формирование кристаллической упаковки. Для широкого ряда органических и неорганических солей систематизированы данные об основных типах анион-анионных взаимодействий, их прочности и вкладе в стабилизацию ионных кристаллов. Сопоставлены возможности различных теоретических и экспериментальных методов исследования с точки зрения выявления анион-анионных взаимодействий и оценки их энергии.

Библиография — 142 ссылки.

Оглавление

I. Введение	195
II. Исследование взаимодействий между одноименно заряженными ионами: от геометрического подхода к анализу электронной плотности	196
III. Анион-анионная ассоциация с участием галогенид-анионов в неорганических солях	201
IV. Взаимодействия между халькогенид-анионами в ионных кристаллах	204
V. Анион-анионные взаимодействия: от обнаружения к оценке энергии и роли в стабилизации кристаллической структуры	208

I. Введение

В соответствии с классическими представлениями теоретической химии, ионные кристаллы построены исключительно за счет связывающих катион-анионных (КА) взаимодействий и любые контакты между одноименно заряженными частицами (катион-катионные (КК) или анион-анионные (АА)) в кристалле либо отсутствуют, либо являются отталкивающими. Сближение анионов (например, в высокосимметричных кристаллах галогенидов щелочных металлов) можно объяснить образованием плотнейшей кристаллической упаковки, т.е. маленькие катионы «вынуждают» большие анионы соприкасаться друг с другом.¹ Однако в случае

солей с объемными ионами, даже руководствуясь только геометрическими критериями выделения связывающих взаимодействий (укороченные контакты, определенная ориентация анионов относительно друг друга²), можно предположить наличие АА-ассоциации в конденсированном состоянии. При этом данные ассоциаты не только имеют такие же геометрические характеристики,² как и КА-пары, но и обладают аналогичными спектральными свойствами³ (например, люминесцентными^{3,4}). Более того, «самосборка» моноанионов дикарбоновых кислот посредством водородных связей рассматривается как явление широко распространенное, а аналогичные взаимодействия в случае водных систем неорганических кислот играют важную роль в биологических объектах.⁵ Несмотря на это большинство исследователей считают такие взаимодействия между анионами исключительно отталкивающими, а сближение анионов в кристалле объясняют «стягивающим эффектом» КА-связей. Подобная точка зрения базируется на результатах теоретических исследований изолированных АА-ассоциатов, согласно которым последние являются неустойчивыми в газовой фазе.² Однако известно, что квантово-химические расчеты, особенно в рамках широко используемой теории функционала плотности, плохо описывают дисперсионные взаимодействия.^{6–8} Более того, квантово-химические исследования АА-ассоциации в отсутствие противоионов могут привести к заведомо некорректным результатам, поскольку как полианионные, так и поликатионные кластеры в изоли-

Ю.В.Нелюбина. Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН. Телефон: (499)135 – 9214, e-mail: unelya@xrlab.ineos.ac.ru

М.Ю.Антипин. Член-корреспондент РАН, заведующий той же лабораторией. Телефон: (499)135 – 9215, e-mail: m_antipin@yahoo.com

К.А.Лысенко. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (499)135 – 9214, e-mail: kostya@xrlab.ineos.ac.ru
Область научных интересов авторов: кристаллохимия, теория химической связи, супрамолекулярная химия.

Дата поступления 5 ноября 2009 г.

рованном состоянии заведомо не являются «реалистичной» системой⁹ из-за высокого некомпенсированного заряда.

В настоящее время существует лишь небольшое число методов, позволяющих зафиксировать образование АА-пар в конденсированном состоянии. Так, сходство спектральных свойств КК- или АА-ассоциатов с таковыми для энергетически стабильных ионных пар позволяет использовать для их обнаружения электронную спектроскопию поглощения. Данный подход успешно применялся для выявления связывающих КК-взаимодействий в различных солях актинидов, содержащих группы AnO_2^+ и AnO_2^{2+} , объединенные связями $\text{An}\cdots\text{O}$.¹⁰ Во всех случаях подобное связывание проявлялось в виде bathochromного сдвига в электронных спектрах поглощения (ЭСП) для кристаллов относительно спектров для растворов, причем величина сдвига зависела как от числа КК-взаимодействий в кристалле, так и от типа образуемого ассоциата. Аналогично, наличие дополнительной полосы переноса заряда в ЭСП растворов, содержащих одновременно гексацианоферрат-анион и нуклеофильный ион типа I^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и др.,¹¹ указывало на наличие АА-пар. Возможность существования связывающих взаимодействий между одноименно заряженными частицами (атомами) также подтверждалась данными ИК-спектроскопии¹⁰ и спектроскопии ЯМР.¹² Однако все эти методы предоставляют только качественную информацию об АА(КК)-взаимодействиях. Подтверждение возможности их реализации и оценка прочности возможны лишь на основе топологического анализа экспериментальной функции распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в кристалле в рамках теории Бейдера «атомы в молекулах» (AIM).¹³ Этот подход позволяет как однозначно выделить из всей совокупности контактов связывающие взаимодействия независимо от природы частиц, участвующих в их образовании, так и оценить их энергию (по корреляционной зависимости, предложенной Эспиной с соавт.^{14,15}) на основе рентгенодифракционных данных. Появление в последние годы целого ряда подобных работ позволило провести систематический анализ связывающих взаимодействий между одноименно заряженными частицами, главным образом между анионами, и сделать попытку вписать новые данные об АА-ассоциации в общую картину взаимодействий частиц в кристаллах. В частности, цель настоящего обзора заключается в систематизации данных о реализации АА-взаимодействий в кристаллах широкого ряда органических и неорганических солей, в оценке их прочности и роли в стабилизации ионных систем, а также в сопоставлении особенностей АА-взаимодействий, обнаруженных при помощи топологического анализа экспериментальной и(или) теоретической функции распределения электронной плотности, с данными для кристаллов и растворов, полученными с использованием различных теоретических и экспериментальных методов.

II. Исследование взаимодействий между одноименно заряженными ионами: от геометрического подхода к анализу электронной плотности

В литературе до сих пор отсутствует единое мнение о существовании связывающих взаимодействий между одноименно заряженными частицами. С одной стороны, такие АА-взаимодействия, как $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^-$ в солях некоторых кислот (например, KHC_2O_4 или KHC_2O_4), относят к прочным водородным связям, поскольку они являются направленными, а соответствующие расстояния между донором и акцептором

протона (например, $\text{O}\cdots\text{O}$ 2.522 Å в кристалле KHC_2O_4) оказываются даже меньше, чем для классических водородных связей.² Согласно другой точке зрения, основанной на том, что взаимодействие между ионами с одинаковыми по знаку зарядами *a priori* дестабилизирует систему, подобная ассоциация анионов является вынужденной. В то же время в большинстве случаев, используя простой геометрический подход (сопоставление межатомных расстояний с соответствующими ван-дер-ваальсовыми радиусами), можно выделить укороченные контакты между анионами. Более того, было показано,^{16–20} что контакты данного типа могут играть структурообразующую роль в формировании кристаллической структуры, т.е. приводить к определенной супрамолекулярной архитектуре.

Например, в кристаллах широкого ряда производных 2,5-дизабицикло[2.2.2]октан-3,6-дионов (DBOD) и 3,7-дизабицикло[3.1.1]нонан-2,6-дионов (DBND)²¹ молекулы объединяются в гетерохиральные зигзагообразные ленты, образованные прочными водородными связями ($\text{N}\cdots\text{O}$ 2.533(4)–2.748(5) Å) и фактически не зависящие от природы заместителя. Подобный супрамолекулярный мотив сохраняется и в случае ионных систем. Так, по результатам исследования тетрагидратов их солей с калием (кислая соль), стронцием, кальцием и кобальтом,²² упаковка DBOD и DBND (в данном случае их дианионов) остается неизменной. В структурах указанных солей (рис. 1) дианионы также объединяются в зигзагообразные цепи посредством водородных связей с расстоянием между донором и акцептором протона ($\text{N}\cdots\text{O}$ 2.854(4)–3.042(5) Å), лишь немного превышающим таковое в нейтральных DBOD и DBND. Сохраняется и взаимное расположение данных ассоциатов; расстояние между цепями изменяется в диапазоне от 5.49 Å в калиевой соли DBOD до 6.12 Å в случае его комплекса со стронцием. При этом даже введение такого объемного катиона, как Sr^{2+} , не приводит к нарушению каркаса, сформированного водородными связями, а лишь ослабляет связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ между дианионами. Таким образом, движущей силой супрамолекулярной организации в кристаллах рассмотренных солей являются не взаимодействия противоположно заряженных частиц, а водородные связи между анионами. Образование подобных чрезвычайно устойчивых супрамолекулярных

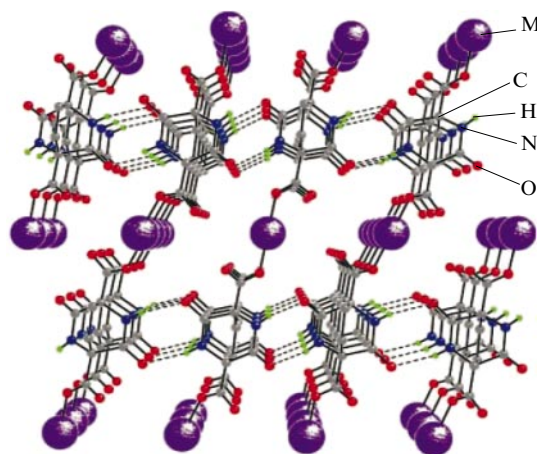
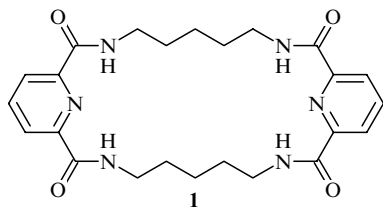


Рис. 1. Зигзагообразные цепи дианионов, объединенных водородными связями, в кристаллах ряда тетрагидратов солей DBOD.²²

M — металл.

мотивов может служить основой для создания, например, жидкокристаллических материалов с использованием соединений данного класса.^{21, 22}

Аналогично, в кристалле комплекса макроциклического тетраамидного рецептора **1** с $\text{PhCOO}^-(\text{NBu}_4)^+$ взаимодействия между анионами приводят к образованию супрамолекулярной «архитектуры»,²³ ранее наблюдавшейся лишь для комплексов щелочных металлов с краун-эфирами.²⁴



Данное соединение представляет собой первый пример кристаллической структуры, в которой молекулы рецептора упакованы таким образом, что формируются каналы, заполненные анионами бензойной кислоты. Последние связываются друг с другом в цепи по типу «голова–хвост» при помощи вилочной водородной связи $\text{C}-\text{H}\cdots\text{A}^-$ ($\text{A}^- = \text{PhCOO}^-$) между атомом водорода в *пара*-положении бензольного кольца и обоими атомами кислорода карбоксилатной группы соседнего аниона (рис. 2). Расстояния между донором и акцептором протона ($\text{C}\cdots\text{O}$) составляют 3.17 и 3.35 Å, при этом атом водорода заметно отклоняется от плоскости ароматического кольца (~ 0.17 Å) в сторону атомов O(1) и O(2). Таким образом, был сделан вывод о том, что именно АА-ассоциация обуславливает образование каналов молекулами рецептора и, как результат, может выступать в качестве многообещающего подхода к темплатному синтезу в супрамолекулярной химии анионов. Такой же точки зрения придерживается достаточно большое

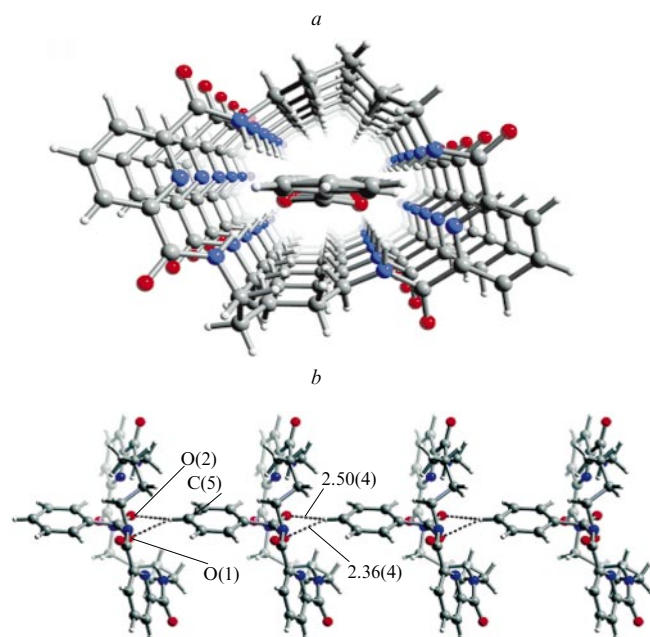


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса рецептора **1** с $\text{PhCOO}^-(\text{NBu}_4)^+$, демонстрирующий образование заполненных анионами каналов (а), и его вид в перпендикулярном направлении (б).²³

число исследователей, работающих в области инженерии кристаллов, в том числе направленного дизайна взаимосцепленных материалов («interlocked materials»),²⁵ получения молекулярных ионно-электронных устройств,²⁶ а также распознавания анионов.²⁷

В то же время проведенные авторами работы² квантово-химические исследования (методами HF/6-31+G(2d,2p) и V3LYP/6-31+G(2d,2p)) на примере гидрооксалата калия показали, что аналогичные водородные связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^-$ не являются водородными связями в классическом понимании этого термина.² Авторы отнесли такие «псевдоводородные» связи к взаимодействиям,² которые не стабилизируют систему, а лишь минимизируют АА-отталкивание. В кристалле выбранного ими модельного соединения анионы HC_2O_4^- объединены в цепи (рис. 3), расстояние $\text{O}\cdots\text{O}$ в которых равно 2.522 Å, и кристаллическая упаковка представляет собой чередующиеся гофрированные слои, образованные ионами K^+ и анионными цепями. Данные расчета энергии взаимодействия для двух ионов HC_2O_4^- с сохранением экспериментальной геометрии свидетельствуют о том, что анионы отталкивают друг друга.² Устойчивость АА-цепи в кристалле объясняется исключительно наличием катионов K^+ , что подтверждается результатами расчета частицы $\text{K}_2(\text{HC}_2\text{O}_4)_2$, которая не распадается на отдельные ионы. Это указывает на то, что КА-взаимодействия компенсируют электростатическое отталкивание между анионами, а реализующаяся в кристалле цепочечная структура, по-видимому, характеризуется наименьшей величиной такого отталкивания. На основании полученных данных авторы заключили, что контакты $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^-$ не связывают анионы между собой, а лишь организуют их в пространстве. При этом они также не отрицают значимость АА-ассоциатов, образованных посредством таких «псевдоводородных» связей, в качестве супрамолекулярных синтонов, например, для получения органических проводников и сверхпроводников.²⁸

Для изучения слабых контактов в молекулярных кластерах широко применяют ИК-спектроскопию и электронную спектроскопию поглощения.²⁹ Высокая информативность данных методов при исследовании взаимодействий между одноименно заряженными частицами была продемонстрирована на примере кристаллических соединений актинидов, в структуре которых наблюдается взаимная координация катионов AnO_2^+ или AnO_2^{2+} через мостиковый атом кислорода.^{10, 30} Данные КК-контакты легко идентифицируются при помощи простейшего анализа геометрических параметров, полученных из рентгенодифракционных данных. При-

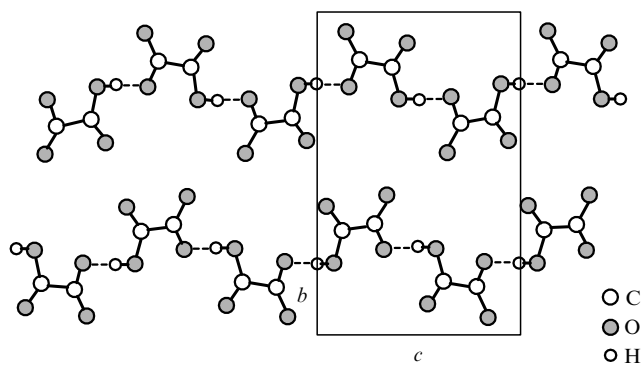


Рис. 3. Сформированные водородными связями цепи анионов HC_2O_4^- в кристалле гидрооксалата калия.²

существование взаимодействий $\text{AnO}_2^+ \cdots \text{AnO}_2^+$ проявляется также и в соответствующих ИК-спектрах и ЭСП: при наличии прямого взаимодействия между катионами AnO_2^+ максимум полосы поглощения кристаллов сильно сдвинут в длинноволновую область по сравнению с таковым для раствора на величину, зависящую от характера КК-контактов. Авторы обзора¹⁰ отмечают также, что проявление КК-взаимодействий характерно для кристаллов солей Np^{V} , U^{V} и, возможно, Pu^{V} и Am^{V} , причем такие взаимодействия зачастую выступают как фактор, определяющий структуру кристаллов. Наличие КК-взаимодействий сказывается на поведении солей актинидов при растворении и кристаллизации, а также влияет на скорость некоторых окислительно-восстановительных реакций с их участием.¹⁰ Такое специфическое комплексобразование было обнаружено и в соответствующих растворах.¹¹

Более того, авторам одной из последних работ, посвященных исследованию взаимодействий $\text{UO}_2^+ \cdots \text{UO}_2^+$ в полиядерных комплексах уранила,³¹ впервые удалось зафиксировать в растворе устойчивые катионные ассоциаты с помощью метода ЯМР. Образование данных ассоциатов проявлялось также в наличии магнитного взаимодействия между ионами урана, осуществляемого посредством сверхобмена через мостиковые атомы кислорода, вовлеченные в связывание. Похожая ситуация наблюдалась в кристалле координационного полимера $\text{Cu}_2(2,5\text{-dmpz})\text{Br}_2$ (dmpz — диметилпиразин).³² Только в данном случае магнитный обмен преимущественно происходил не по связям пиразинового заместителя, а через пространство — за счет взаимодействия $-\text{Cu}-\text{Br} \cdots \text{Br}-\text{Cu}-$ между соседними полимерными цепочками. Прочность магнитного взаимодействия, необычайно высокая для подобного типа связывания, указывает на потенциальную возможность его использования при конструировании новых магнитных материалов.³²

Анализ ЭСП растворов солей, в которых в качестве комплексных анионов выступали октаэдрические низкоспиновые комплексы кобальта и железа,^{11,33} также позволил зарегистрировать образование АА-ассоциатов. Существование последних обусловлено тем, что, как было недавно показано на примере соли Li_3AlN_2 , между одноименно заряженными частицами может осуществляться перенос заряда, аналогичный таковому между катионом и анионом.³⁴ Подобный перенос заряда между комплексными анионами кобальта и железа^{11,33} проявлялся в виде дополнительной широкой полосы в видимой и ближней ИК-областях. В рамках электростатической теории межйонных взаимодействий авторы работы¹¹ показали, что ассоциация одноименно заряженных ионов максимальна в случае объемных ионов, несущих незначительный заряд, в полярных растворителях и при высокой ионной силе раствора. В этих условиях АА-ассоциация является частным случаем ассоциации ионов, а главное отличие таких ассоциатов от КА-пар заключается в том, что первые менее стабильны и проявляются только в спектрах концентрированных водных растворов электролитов. Возможность существования АА-ассоциатов была объяснена¹¹ наличием одного или нескольких катионов вокруг каждого из взаимодействующих анионов, из-за чего кулоновские взаимодействия перестают быть решающим фактором и основное значение приобретает размер ионов.

Таким образом, при помощи электронной спектроскопии поглощения и ИК-спектроскопии можно не только зафиксировать наличие КК- или АА-взаимодействий в кристалле или растворе, но и проанализировать их на качественном

уровне, в том числе определить характер полученного супрамолекулярного ассоциата и, возможно, сравнить относительную прочность данных взаимодействий. С другой стороны, использование этих методов не дает прямой оценки энергии КК- или АА-взаимодействий, поскольку на величину сдвига в значительной степени влияет тип агрегации. Еще одна проблема заключается в необходимости сравнения спектров, зарегистрированных для жидкой и твердой фаз, а также сопоставления результатов со структурными данными для дополнительного подтверждения сделанных на их основе предположений. Информация, полученная в рамках такого подхода, казалось бы, подтверждает возможность реализации связывающих взаимодействий между одноименно заряженными ионами в реально существующих системах, хотя данный вывод и идет вразрез с «химической логикой» и результатами квантово-химических расчетов изолированных АА- или КК-ассоциатов. Однако именно на основании последних некоторые авторы утверждают, что присутствие в растворе либо в кристалле КК- или АА-контактов, проявляющих свойства химических связей (например, люминесцентные, т.е. сдвиг полосы в ЭСП), не обязательно обусловлено связывающим характером взаимодействия между ними.³⁵

Так, авторы работ^{3,36} показали, что наличие данных свойств у замороженных растворов $[\text{Au}(\text{C}(\text{NHMe})_2)_2]^+$ и TCNE^- (TCNE — тетрацианоэтилен) является результатом формирования энергетически стабильных ассоциатов типа (катион)₂(растворитель)_m и (анион)₂(растворитель)_n, в которых взаимодействия сольватных молекул с соответствующими ионами приводят к сближению и, как следствие, ненулевому перекрытию орбиталей последних. В случае димеров $[\text{Au}(\text{C}(\text{NHMe})_2)_2]^+$ происходит перекрытие d_{z^2} -орбиталей атомов золота, что другие авторы рассматривают как проявление ауофильного связывающего взаимодействия.^{37–39} Более того, близкие по своей природе взаимодействия между катионами были обнаружены во многих кристаллических солях щелочноземельных и редкоземельных металлов (см. обзор⁴⁰ и ссылки в нем).

Однако, по мнению авторов работ^{3,36}, подобные взаимодействия носят вынужденный характер и существование димеров $[\text{Au}(\text{C}(\text{NHMe})_2)_2]^+ - [\text{Au}(\text{C}(\text{NHMe})_2)_2]^+$ и $\text{TCNE}^- - \text{TCNE}^-$ в соответствующих ионных кристаллах обусловлено исключительно их стабилизацией за счет связывания с противоионами. Расчеты методами Хартри–Фока и MP2 изолированных димеров $[\text{Au}(\text{C}(\text{NHMe})_2)_2]^{2+}$ и $(\text{TCNE})_2^{2-}$ и кластеров (катион)₂(ацетон)_m и (анион)₂(дихлорметан)_n продемонстрировали «дестабилизирующий» характер АА-ассоциатов в отсутствие молекул растворителя, а также устойчивость системы при значениях m и n , достигающих 4 и 6.^{3,36} Аналогично, на основании результатов расчетов изолированных димеров $[\text{TTF}]_2^{2+}$ (TTF — тетратиафульвален),⁴¹ их кластеров $[\text{TTF}]_2$ (анион)₂ и $[\text{TTF}]_2$ (растворитель)₂ авторами сделан вывод о том, что образование подобных КК-ассоциатов является вынужденным, вызванным исключительно КА-взаимодействиями. С другой стороны, хорошо известно, что, например, анион-радикалы TCNE^- образуют в соответствующих кристаллах димеры с расстоянием $\text{C} \cdots \text{C}$ 2.83–3.09 Å, мало зависящим от природы противоиона. При этом проведенное недавно исследование соли тетрацианоэтилена $[\text{MeNC}_3\text{H}_3]_2[\text{TCNE}]_2$ в кристаллическом состоянии⁴² также не подтвердило предположения о том, что существование дианиона $(\text{TCNE})_2^{2-}$ обусловлено только «стягивающим» эффектом КА-взаимодействий. Более того, представленная авторами работ^{3,36} энергетическая диа-

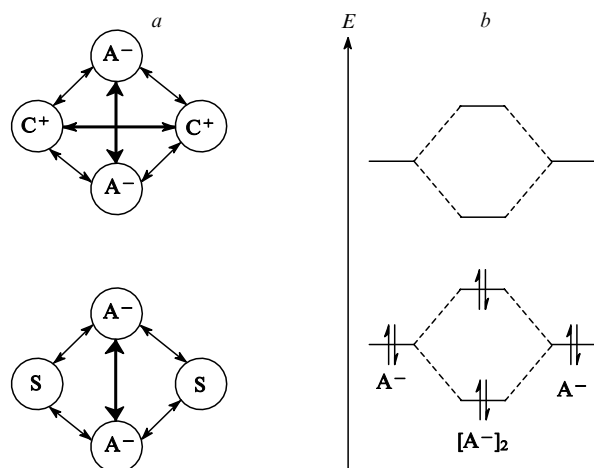


Рис. 4. Схематическое изображение тетрамеров (анион)₂(катион)₂ и (анион)₂(растворитель)₂ (a) и диаграмма ВЗМО и НСМО для $[A^-]_2$ (b).³

В тетрамерах тонкие и толстые двусторонние стрелки соответствуют притяжению и отталкиванию.

грамма орбиталей (рис. 4), отвечающая образованию АА-пары в растворе, не отличается от таковой для стабильных димеров, в которых наличие химического связывания не подвергается сомнению. Подобное сходство приводит к тому, что АА- или КК-димеры обладают аналогичными люминесцентными и некоторыми другими свойствами.^{3,4,42}

Несмотря на экспериментальные указания на наличие связывающих АА-взаимодействий, результатам квантово-химических расчетов изолированных ассоциатов, не совсем корректным в случае КК- или АА-взаимодействий, придается большая значимость, чем экспериментально наблюдаемым особенностям ЭСП и ИК-спектров.^{3,43} Более того, утверждение об отсутствии связывания базируется исключительно на неустойчивости гипотетического КК- или АА-ассоциата,^{2–5,44,45} не имеющего никакого отношения к реальности.³ Результаты расчета такого кластера с нескомпенсированным зарядом, в котором совершенно не учитывается влияние противоионов на рассматриваемую частицу, в общем случае не будут согласовываться с обнаруженным различием в ЭСП и ИК-спектрах для соединений с КК- или АА-связями и без них.¹⁰

Помимо изучения АА- и КК-связывания в солях с объемными ионами, появление подобных взаимодействий рассматривалось также в случае «точечных» ионов, например для галогенид-анионов (X^-) в водных растворах галогенидов щелочных металлов. В литературе широкое распространение получили два метода исследования взаимодействий $X^- \cdots X^-$ — нейтронная дифракция с изотопным замещением и квантово-химические расчеты *ab initio*. Интересно, что в обоих случаях результаты исследований свидетельствуют о возможности существования стабильных агрегатов X_2^{2-} в растворах солей MX (M — щелочной металл). Так, на основе нейтронографических данных для раствора хлорида лития зафиксированы⁴⁶ АА-пары с расстоянием между ионами Cl^- 4.2 Å. Авторами работы высказано предположение о том, что стабилизация пары Cl_2^{2-} достигается благодаря присутствию молекул воды, связывающих сближенные анионы друг с другом, и ионов Li^+ . В то же время в растворе хлорида никеля(II) водная оболочка ионов Ni^{2+} не позволяет им стабилизировать АА-димер и, как результат, прямые кон-

такты между хлорид-ионами не реализуются. И наоборот, в разбавленном растворе $CuCl_2$ катионы не так прочно связаны с молекулами воды, и общая картина связывания совпадает с таковой для $LiCl$.⁴⁷ Полученные результаты хорошо согласуются с данными измерений магнитной релаксации для водных растворов галогенидов щелочных металлов, свидетельствующими о присутствии долгоживущих пар $F^- \cdots F^-$ (см.⁴⁸).

Возможность образования устойчивых димеров из анионов X^- ($X = F, Cl$), расстояние между которыми близко к сумме соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов, также подтверждена теоретическим исследованием кластеров $X^-(H_2O)_n X^-$ (см.⁴⁸). При этом авторы работы, говоря о сильном электростатическом отталкивании между одноименно заряженными ионами, не отрицают и наличия связывающей компоненты таких взаимодействий. В соответствии с проведенными ими расчетами водных кластеров методами *ab initio* на уровне МР3, такие системы могут существовать в газовой фазе только при наличии хотя бы трех молекул воды, взаимодействующих с которыми позволяют «нейтрализовать» (минимизировать) межйонное отталкивание. В то же время оценка вклада поляризационных эффектов в энергию стабилизации кластера свидетельствовала об их значимости и позволяла предположить, что они также ответственны за образование устойчивых АА-пар в водных растворах. Исходя из этого, авторы работы⁴⁸ заключили, что АА-ассоциация в растворах хлоридов обусловлена как влиянием связывающих взаимодействий между ионами X^- и молекулами воды, так и притяжением одноименно заряженных ионов за счет эффектов поляризации, которые превосходят соответствующее кулоновское отталкивание. К сожалению, как уже было отмечено, в рамках данного подхода отсутствует возможность количественного описания АА-ассоциации.

Единственным на данный момент экспериментальным методом, позволяющим как выделять связывающие взаимодействия, так и оценивать их энергию в случае кристаллических объектов, является проведение прецизионных рентгенодифракционных исследований с последующим топологическим анализом полной функции распределения электронной плотности ($\rho(r)$), полученной в аналитическом виде,⁴⁹ в рамках теории Бейдера «атомы в молекулах».¹³ Поскольку любое свойство многоэлектронной системы в основном состоянии можно выразить как функционал $\rho(r)$,⁵⁰ функция распределения электронной плотности содержит в себе всю необходимую информацию о структуре, включая параметры КК- или АА-взаимодействий. Инструментом для ее получения в этом случае выступает топологический анализ экспериментальной функции $\rho(r)$ в кристалле с привлечением формализма теории AIM. Детальное изложение теории Бейдера можно найти в ряде статей, например в обзоре⁵¹; здесь же дадим лишь некоторые основные понятия, необходимые для понимания того, каким образом делается вывод о наличии и прочности изучаемых взаимодействий.

Во-первых, в рамках данной теории существует четкое определение атома как области в реальном пространстве, ограниченной поверхностью нулевого потока, в каждой точке которой градиент функции $\rho(r)$, перпендикулярный этой поверхности, обращается в нуль.^{13, 52–54} В результате физическое пространство можно разделить на неперекрывающиеся области — атомные бассейны, или атомы. Среднее значение наблюдаемой величины для атома (например, заряд атома) можно получить интегрированием соответствующей функции (например, $\rho(r)$) по атомному бассейну.

Свойства являются аддитивными; например, заряд молекулы или иона можно получить суммированием зарядов составляющих их атомов.

Во-вторых, согласно теории AIM, структура многоэлектронной системы (при заданной ядерной конфигурации)¹³ полностью и единственным образом определяется набором критических точек (КТ) функции $\rho(\mathbf{r})$, где $\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0$. В трехмерном пространстве возможно существование четырех типов устойчивых критических точек: КТ (3, −3) или максимума (ядро), КТ (3, +3) или минимума (клеточная структура), а также седловых точек цикла и связи — КТ (3, +1) и (3, −1). Последней придается особое значение: выходящие из нее две траектории, принадлежащие бассейнам двух атомов, определяют линию, вдоль которой $\rho(\mathbf{r})$ максимальна по отношению к любой близлежащей латеральной точке, — это так называемый связевый путь. Бейдером показано,¹³ что наличие критической точки связи и связевого пути между парой атомов является необходимым и достаточным условием существования химической связи (химического связывания, или связывающего межатомного взаимодействия). Как правило, совокупность связевых путей совпадает с набором связей, полученным исходя из «химических соображений», однако иногда приводит к неожиданным результатам (см., например, работу⁵⁵ и ссылки в ней).

В-третьих, использование данного подхода позволяет описать выделенные взаимодействия как на качественном, так и на количественном уровне.^{56,57} На основании знаков лапласиана $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ и плотности электронной энергии $h_e(\mathbf{r})$ в КТ (3, −1) (см.⁵⁷) все взаимодействия разделяют на три категории: 1) обобществленные ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$, $h_e(\mathbf{r}) < 0$), характерные для ковалентных связей; 2) промежуточного типа ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$, $h_e(\mathbf{r}) < 0$), к которым относятся как полярные связи и ряд гомополярных,⁵⁸ так и прочные водородные связи;^{59–61} 3) взаимодействия закрытых оболочек ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$, $h_e(\mathbf{r}) > 0$), когда плотность сконцентрирована в бассейнах атомов. При анализе особенностей межмолекулярного связывания интерес представляют именно последние, поскольку к этой группе принадлежит большинство невалентных взаимодействий.^{56,57,61} Помимо определения типа взаимодействия используемый подход в сочетании с корреляционной зависимостью, предложенной Эспинозой с соавт.,^{14,15} позволяет с высокой точностью оценить его энергию (E_{int} , ккал·моль^{−1}):

$$E_{\text{int}} = -313.754 \nu(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где $\nu(\mathbf{r})$ — плотность потенциальной энергии (в а. е.) в соответствующей КТ (3, −1), полученная, в частности, из рентгенодифракционных данных на основе градиентного разложения.⁶² Стоит отметить, что приведенное соотношение справедливо как для слабых взаимодействий типа контактов $\text{H}\cdots\text{H}$ и $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$,^{63,64} так и для взаимодействий $\text{Mg}\cdots\text{C}$ и $\text{Ca}\cdots\text{C}$,^{65,66} прочных и средней силы водородных связей,^{61,67} связей $\text{Au}\cdots\text{PPh}_3$ и $\text{Gd}\cdots\text{OH}_2$,^{68,69} отвечающих промежуточному типу межатомных взаимодействий.

Таким образом, топологический анализ (в рамках теории AIM) полной функции распределения электронной плотности, восстановленной в ходе прецизионного рентгенодифракционного эксперимента, представляет собой оптимальный подход к исследованию КК- и АА-взаимодействий, которые невозможно обнаружить или количественно охарактеризовать с использованием других методов.

Стоит отметить, что положения теории AIM, первоначально разработанной для молекулярных систем в изолированном состоянии, были с успехом перенесены на ионные

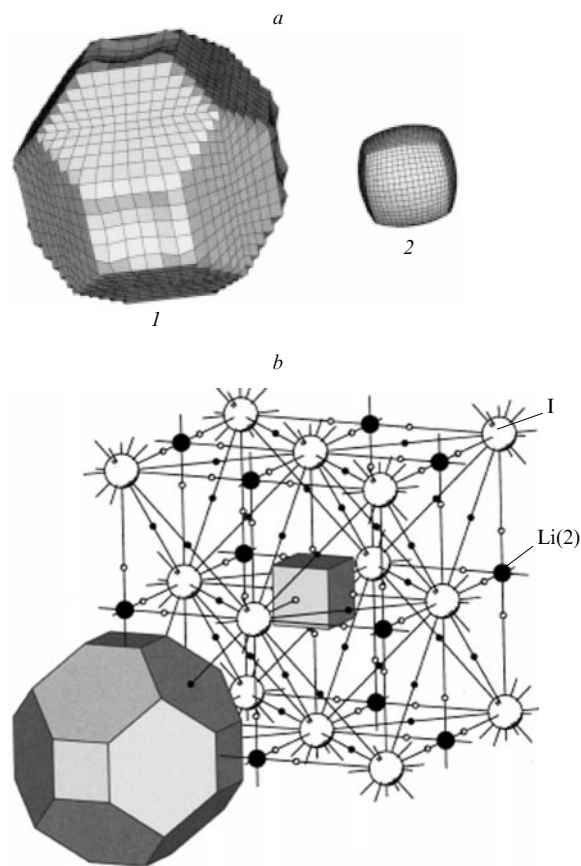


Рис. 5. Атомные бассейны для ионов иода (1) и лития (2) в кристалле хлорида лития (a); эти же бассейны, аппроксимированные соответствующими полиэдрами (b).⁷³

кристаллы.^{70–72} Наиболее полное описание последних представлено в работе⁷³, авторы которой провели систематическое исследование $\rho(\mathbf{r})$ в галогенидах щелочных металлов. Высокая симметрия этих кристаллов приводит к тому, что бассейн атома можно аппроксимировать полиэдром (рис. 5), в вершинах которых лежат КТ (3, +3), на гранях — связевые КТ, на ребрах — КТ цикла. В данном случае атомы считаются связанными при наличии общей грани у соответствующих атомных полиэдров. Исходя из этого, Пендас с соавт.⁷³ разработал удобный подход к поиску и описанию межионных взаимодействий на основе квантово-химических периодических расчетов (методом *ab initio* PI (*aiPI*)⁷⁴). Следует отметить, что данный подход решает проблему квантово-химических расчетов, заключающуюся в необходимости использования больших кластеров для получения корректных результатов, так как периодичность системы позволяет проводить расчет с учетом только незначительного числа независимых атомов. Достоверность получаемых данных подтверждена результатами исследования ряда простых ионных кристаллов,^{75,76} для которых рассчитанные параметры, как геометрические, так и энергетические, с высокой точностью (5%) воспроизводили экспериментальные.

Проведенный квантово-химический (методом *aiPI*) расчет⁷³ фазы В1 иодида лития (см. рис. 5) показал, что анионы иода образуют плотнейшую кубическую упаковку, в которой октаэдрические пустоты заполнены меньшими по размеру катионами лития. Укороченное расстояние $\text{I}\cdots\text{I}$ (4.28 Å) и одновременно наличие КТ (3, −1) свидетельствуют

о связывающем характере АА-контакта. Аналогичные результаты, только для КК-взаимодействий, были получены в ходе периодического квантово-химического исследования кристаллов ряда солей AlX_3 ($X = F, Cl, OH$).⁷⁷ Анализ распределения электронной плотности в различных кристаллических фазах выбранных систем на линии $Al-Al$ (3.3–3.6 Å) выявил соответствующие КТ (3, –1). На основании полученных данных авторами работы⁷⁷ была разработана концепция «анионов в металлической матрице», согласно которой геометрия подрешетки катионов алюминия и распределение электронной плотности в ней контролируют особенности кристаллической упаковки в целом. Другими словами, КК-взаимодействия являются структурообразующими и приводят к формированию металлической матрицы, которая выступает в качестве «хозяина» для ионов неметаллов и определяет положения последних в кристалле.⁷⁷ Справедливость подобного представления была подтверждена на примере ряда бинарных соединений металлов — оксидов, галогенидов, сульфидов.^{78, 79}

Несмотря на хорошее соответствие результатов топологического анализа в случае обычных КА-взаимодействий и «химической логики», некоторые авторы ставят под сомнение достаточность условия о наличии КТ (3, –1) для существования связывающего взаимодействия между одноименно заряженными частицами. Полагая, что АА-взаимодействия, обнаруженные, например, в кристаллах галогенидов лития и натрия,⁸⁰ не могут быть связывающими, автор работы⁸¹ провел расчет энергии решетки LiF . Энергия кристаллической решетки (U) представлялась в виде суммы энергий электростатического притяжения/отталкивания и некулоновского короткодействующего отталкивания электронных оболочек соседних атомов. Полученные значения U относительно неплохо согласовались с экспериментальными данными ($\Delta U \approx 7$ кДж·моль^{–1}), свидетельствуя об устойчивости структуры, в стабилизацию которой вносит вклад только первичное взаимодействие $Li-F$, в то время как вторичные взаимодействия $Li \cdots Li$ и $F \cdots F$ оказываются отталкивающими. На основании этих данных автором был сделан вывод о том, что появление КТ (3, –1) между соседними ионами фтора в рассматриваемых кристаллах не свидетельствует о наличии связывающего взаимодействия, а обусловлено исключительно особенностями плотнейшей упаковки.

Однако использованное авторами работы⁸¹ приближение, базирующееся на том, что на два «связанных» таким образом аниона действуют силы отталкивания, подверглось критике со стороны Бейдера,^{55, 82} который, оперируя понятием квантовой механики, показал его несостоятельность. Приведенное им доказательство^{55, 82} основывалось на общеизвестном факте, что для любой системы в стационарном состоянии волновая функция и распределение электронной плотности таковы, что ее общая энергия минимальна. Как результат, появление КТ (3, –1) между парой атомов приводит к локальному понижению плотности потенциальной энергии. Поскольку минимум на поверхности энергии соответствует состоянию электростатического равновесия, силы, действующие на ядра, в случае отклонения от него возвращают геометрию системы к равновесной, другими словами, являются силами притяжения. В то же время любой связевой путь в $\rho(r)$ отображается в функции $-\nu(r)$ линией, объединяющей те же самые ядра и вдоль которой плотность потенциальной энергии максимальна (т.е. стабилизирующая в наибольшей степени) по отношению к любой соседней траектории векторного поля $-\nabla\nu(r)$. В свою оче-

редь, функция $\nu(r)$ всюду отрицательна, и, следовательно, в ней отсутствуют области, отвечающие отталкиванию. Именно гомеоморфизм функций $\rho(r)$ и $-\nu(r)$ обуславливает понижение энергии, которым сопровождается образование связевого пути между атомами, в частности между анионами X^- в кристаллах галогенидов щелочных металлов. Как предположил автор работы⁸¹, большое значение отношения ионного радиуса аниона к таковому для катиона приводит к появлению АА-контактов, а также соответствующих им КТ (3, –1) и связевых путей. При этом в кристалле LiI (см.⁸²) значения электронной плотности в КТ (3, –1), отвечающих взаимодействиям $I \cdots I$, выше, чем в случае КА-связей, считающихся максимально стабилизирующими. По мнению Бейдера,^{55, 82} модель, на основе которой был сделан вывод об «отталкивающем» характере АА-взаимодействий,⁸¹ является очень грубым приближением и не позволяет достоверно определить их природу. Так, кристалл рассматривался как состоящий из сферических ионов, что не позволяет учесть электростатические вклады в потенциальную энергию, возникающие вследствие искажения сферической симметричности плотностей атомов. При этом если предположить, что на пару фторид-ионов в LiF воздействует дополнительная сила отталкивания в отсутствие компенсирующих ее сил (поскольку силы притяжения проявляются только при отклонении системы от равновесия), то кристалл был бы нестабильным. Исходя из этого, нет оснований предполагать наличие каких-либо «отталкивающих» АА-взаимодействий в кристаллах.

Таким образом, показана возможность существования связывающих взаимодействий между одноименно заряженными ионами, что не воспроизводилось квантово-химическими расчетами *ab initio* изолированных ассоциатов, но наблюдалось экспериментально. Продemonстрировано, что наличие КТ (3, –1) и соответствующего связевого пути можно рассматривать в качестве универсального индикатора связывающего взаимодействия, поскольку оно является результатом накопления электронной плотности, достаточного для уравнивания сил отталкивания между двумя ионами. Более того, использование данного подхода для описания химической связи освобождает ее от ограничений, накладываемых моделью электронных пар Льюиса, которая не позволяет описать связывание в металлах и конденсированных фазах, образованных атомами с закрытыми оболочками.

При внимательном рассмотрении преимуществ и недостатков приведенных выше методов топологический анализ в рамках теории АИМ функции $\rho(r)$ в кристалле, полученной экспериментально или в рамках периодических расчетов, оказывается оптимальным подходом к качественному и количественному описанию КК- и АА-взаимодействий в ионных системах. Его применение позволило подтвердить образование подобных контактов в конденсированном состоянии и вызвало появление ряда работ, посвященных изучению АА-взаимодействий (в основном типа $X \cdots X$ и $O \cdots O$) в высокосимметричных кристаллах неорганических солей ввиду их доступности, а также возможности получения массива прецизионных рентгенодифракционных данных.

III. Анион-анионная ассоциация с участием галогенид-анионов в неорганических солях

Как было отмечено выше, в кристаллах некоторых галогенидов щелочных металлов реализуются укороченные АА-контакты, отвечающие связывающим взаимодействиям. Они

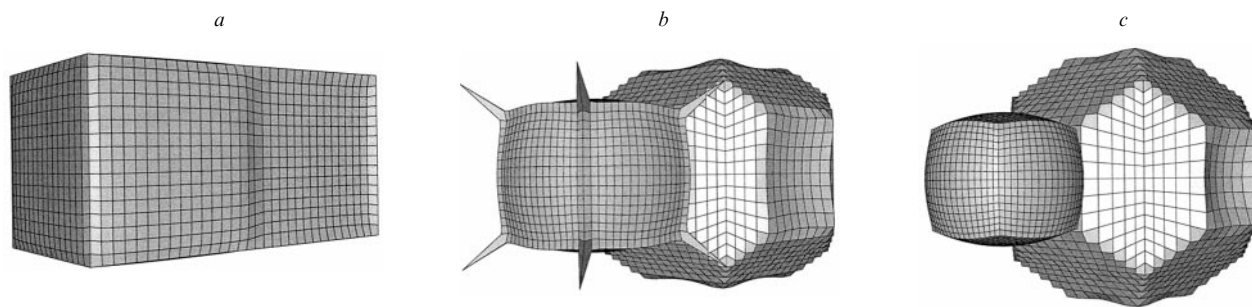


Рис. 6. Атомные бассейны для KF (a), NaCl (b) и LiCl (c).⁷⁴ a — нет АА-взаимодействий; b, c — есть АА-взаимодействия.

наблюдаются как в случае фазы В1 (NaCl, пространственная группа $Fm\bar{3}m$), так и галогенидов фазы В2 со структурой, подобной CsCl (пространственная группа $Pm\bar{3}m$).⁷³ При этом основным фактором, определяющим, в какой из фаз (В1 или В2) может кристаллизоваться определенная соль,⁸¹ и регулирующим существование взаимодействий $X \cdots X^-$ (см.⁸³), является соотношение размеров ионов. Исходя из этого, Пендас с соавт.¹ предпринял попытку связать топологию электронной плотности в кристаллах данных солей с ионными радиусами (рис. 6). К сожалению, использование существующих в литературе систем ионных радиусов не позволяет, например, установить стабильную фазу (В1 или В2) для половины соединений MX,⁸⁴ поскольку соответствующие радиусы, как правило, являются изотропными, хотя значительное число исследований свидетельствует об их выраженной анизотропии.^{84,85} Данная проблема была решена авторами путем определения ионного радиуса как расстояния от ядра до границы атомного (ионного) бассейна. В этом случае «радиус связывания» (r) иона (зависящий от направления) задается длиной вектора, выходящего из соответствующей КТ (3, –3) и заканчивающегося в КТ (3, –1). В зависимости от того, с бассейном какого атома контактирует данный атом в этой точке, для каждого иона можно выделить несколько таких параметров. При рассмотрении кристаллов MX (М — щелочной металл) основное внимание уделялось значениям r_a и r_c , отвечающим «радиусам связывания» аниона и катиона вдоль линии КА-связи. Авторы показали, что в солях с близкими значениями r_a и r_c , таких как KF, KCl и RbBr, присутствуют только КА-взаимодействия. В случае фазы В1 при $r_a/r_c < 1.15$ в кристалле соли также наблюдаются только КА-связи, тогда как при $r_a/r_c > 1.15$ наблюдается и АА-ассоциация. Для фазы В2 была получена противоположная последовательность: при $r_a/r_c > 1.15$ — только КА-связи, при $r_a/r_c < 1.15$ — КА- и АА-взаимодействия. Последнее, например, справедливо для LiI, АА-связи в кристалле которого описаны выше. С другой стороны, если катионы крупнее анионов, наблюдается обратная ситуация: ионы меняются ролями и появляются КК-взаимодействия.

Таким образом, использование простого геометрического параметра, хотя и полученного на основе результатов детального исследования электронной плотности, позволяет опосредованно сделать предположение о наличии АА-связей в кристаллах галогенидов щелочных металлов. В случае других типов кристаллов с тем же успехом можно ограничиться топологическим анализом функции $\rho(\mathbf{r})$ и найти соответствующую КТ (3, –1). Однако стоит отметить, что полученные⁷³ в случае кристаллического LiI «радиусы связывания» ионов (0.9377 Å для лития, 2.1448 и 2.1797 Å для

иода вдоль линий I...I и I—Li соответственно) достаточно хорошо согласуются с рассчитанными⁸⁶ Шенноном и Прюитом (0.9 и 2.06 Å). Можно предположить, что выведенные авторами работы¹ соотношения, связывающие размеры ионов и топологию электронной плотности в кристалле, будут справедливы и для системы шенноновских радиусов.

Присутствие связывающих взаимодействий между ионами X^- не является уникальной особенностью галогенидов щелочных металлов. Аналогичная ситуация наблюдается и для щелочноземельных металлов. Так, при исследовании структурных и термодинамических свойств кристалла MgF_2 в широком интервале температур и давлений обнаружены контакты типа $F^- \cdots F^-$, вносящие заметный вклад в стабилизацию системы в кристаллическом состоянии.⁸⁷ По данным топологического анализа функции $\rho(\mathbf{r})$, полученной в периодических (методом *aiPI*) расчетах, при отсутствии внешнего давления ($P = 0$) «радиусы связывания» аниона (вдоль КА- и АА-направлений) изменяются в диапазоне от 1.078 до 1.632 Å, что свидетельствует о его высокой деформируемости. Катионы, напротив, достаточно жесткие (значения r для связей $Mg-F$ составляют 0.866 и 0.879 Å). Наличие АА-взаимодействий в данном кристалле, очевидно, связано с разницей в размерах частиц: величина r_a/r_c , где r принимает средние значения «радиусов связывания», достигает 1.45, что в случае фазы В1 MX соответствует наличию связывающего взаимодействия между анионами. С ростом давления отношение ионных радиусов (по данным расчета методом *aiPI*) линейно уменьшается от 1.45 ($P = 0$) до 1.38 ($P = 100$ ГПа). Это дополнительно свидетельствует о более высокой деформируемости ионов F^- по сравнению с Mg^{2+} . Таким образом, результаты топологического анализа распределения электронной плотности в кристаллическом фториде магния согласуются с классическими представлениями: маленькие малополяризуемые катионы окружены большими легкодеформируемыми анионами.

Важно отметить, что АА-взаимодействия в данной соли сложно объяснить исключительно плотнейшей упаковкой ионов, поскольку такие взаимодействия были также обнаружены в изолированных димерах и тримерах MgF_2 . Исследование различных изомеров последних показало,⁸⁸ что в ряде случаев фторид-ионы, находящиеся на расстоянии 2.496–2.600 Å, участвуют в образовании АА-связей. При этом катионы друг с другом не взаимодействуют. Анализ функций $\rho(\mathbf{r})$, полученных расчетом методом MP2, подтверждает, что для этих систем диполь-дипольные взаимодействия между анионами фтора стабилизируют неплоскую конформацию $(MgF_2)_3$. В результате тример оказывается первым кластером из MgF_2 , в котором изомер с симметрией D_{2d} более устойчив, чем ассоциат с симметрией D_{3h} , в котором

связи $F^- \cdots F^-$ отсутствуют. Таким образом, из представленных данных следует, что АА-взаимодействия анионов в кристаллах галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов не только вносят значимый вклад в энергию стабилизации, но и в некоторой степени могут рассматриваться в качестве «структурообразующих».

Простое отношение ионных радиусов полностью определяет наличие АА-взаимодействий в кристаллах, построенных из ионов двух типов. В свою очередь, авторы работ^{89,90} на примере ряда кубических перовскитов щелочных металлов показали, что и в случае более сложных систем геометрический подход к поставленной проблеме оказывается достаточно информативным. Изучив топологию электронной плотности, рассчитанной методом *aiPI*, для кристаллов 120 перовскитов (солей QMX_3 , Q — щелочной металл, M — щелочноземельный металл, X — галоген), авторы разделили все исследованные соли на три группы. Структуры первого типа ($CsSrF_3$ и $CsBaF_3$) характеризуются наличием связей $Q-X$, $M-X$ и взаимодействий $Q \cdots Q$, причем образование последних обусловлено значительной разницей в размерах ионов Q^+ и X^- и высоким значением параметра a вследствие присутствия объемных ионов Q^+ . В кристаллах второй группы наблюдаются только связи $Q-X$ и $M-X$. В структурах третьего типа появляются дополнительные контакты $X \cdots X$. Как и в галогенидах щелочных металлов,¹ отношения ионных радиусов вдоль линий $M-X$ и $Q-X$ в перовскитах полностью определяют наличие или отсутствие АА-взаимодействий.⁹⁰ Так, для третьей группы структур, в которых анионы X^- взаимодействуют друг с другом, выполняется соотношение $r(M)/r_1(X) < 0.82$, где $r(M)$ и $r_1(X)$ — «радиусы связывания» ионов M^{2+} и X^- вдоль связи $M-X$. Стоит отметить, что в случае солей первой и второй групп, в которых связи $X^- \cdots X^-$ отсутствуют, для бассейнов катионов M^{2+} характерно наличие треугольных и практически двумерных «крыльев» (рис. 7), которые проходят между соседними ионами X^- , препятствуя возникновению АА-взаимодействий.

Помимо разработки геометрического подхода к описанию особенностей структур перовскитов, авторы работы⁹⁰ оценили также стабильность их кристаллов. С одной стороны, они установили, что энергию решетки определяют электростатические взаимодействия. При этом связи $M-X$, для которых значения $\rho(r)$ в КТ (3, -1) максимальны, в

большей степени определяют свойства солей по сравнению с другими контактами. С другой стороны, кристаллы без взаимодействий $X^- \cdots X^-$ и с «необычными» бассейнами ионов M^{2+} оказываются менее устойчивыми. Следовательно, АА-взаимодействия в перовскитах щелочных металлов играют важную роль в стабилизации кристаллической структуры определенного типа.

Сделанный вывод о значимости связей $X \cdots X$ косвенно подтверждается тем фактом, что подобные с точки зрения топологии контакты $Cl \cdots Cl$ обуславливают существование твердого хлора. В кристаллическом состоянии молекулы Cl_2 организованы в слои (расстояние $Cl \cdots Cl$ значительно меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов и равно 3.82 Å), что свидетельствует о присутствии специфического направленного взаимодействия между ними. Проведенный Цирельсоном с соавт.⁷⁰ топологический анализ функции распределения электронной плотности в кристалле хлора, полученной из рентгенодифракционных данных, показал, что каждый атом хлора взаимодействует с 12 другими, в том числе с образованием молекулы Cl_2 . Все межмолекулярные взаимодействия являются взаимодействиями типа «закрытых оболочек» и характеризуются значениями $\rho(r)$ и $\nabla^2\rho(r)$ того же порядка, что и контакты $X \cdots X$ в упомянутых выше галогенидах и перовскитах. Хотя при таком рассмотрении взаимодействия $Cl \cdots Cl$ в кристалле хлора оказываются аналогичными взаимодействиям между галогенид-анионами, неполярность молекулы Cl_2 приводит к тому, что их электростатическая составляющая не вносит дополнительного дестабилизирующего вклада, связанного с отталкиванием заряженных частиц одного знака. Более близкая к рассматриваемой нами ситуация реализуется в ряде фторированных углеводородов.^{91,92} Так, еще Харгиттай указывал на возможность подобного связывания $F \cdots F$,⁹³ а позднее были обнаружены⁹² КТ (3, -1) между атомами фтора двух групп CF_3 . В дальнейшем те же авторы попытались¹² соотнести полученные результаты с данными какого-либо физико-химического метода для дополнительного подтверждения наличия связывающих взаимодействий между одноименно заряженными фрагментами. В качестве объектов исследования они выбрали несколько фторсодержащих углеводородных систем с известными скалярными константами спин-спинового взаимодействия (КССВ) фтор-фтор через пространство.

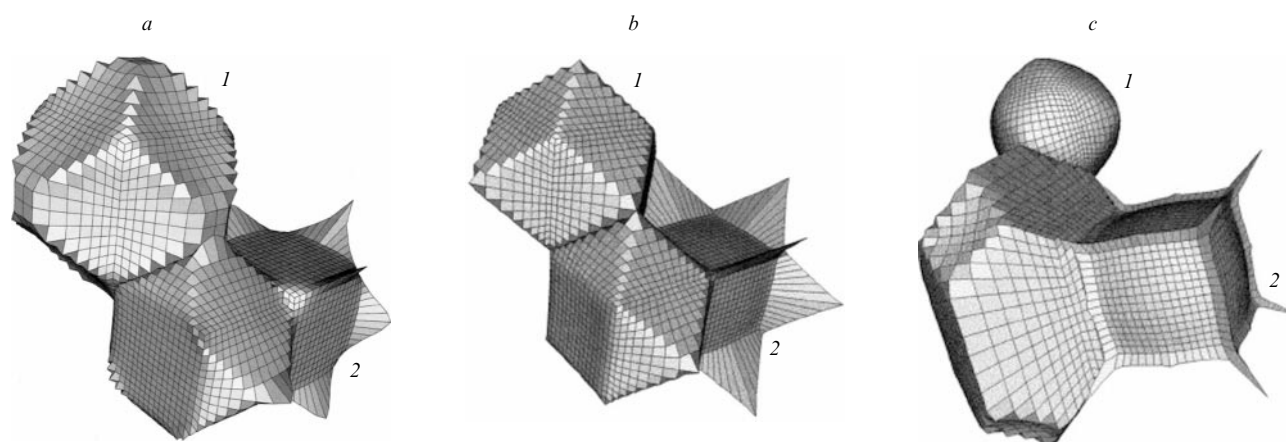
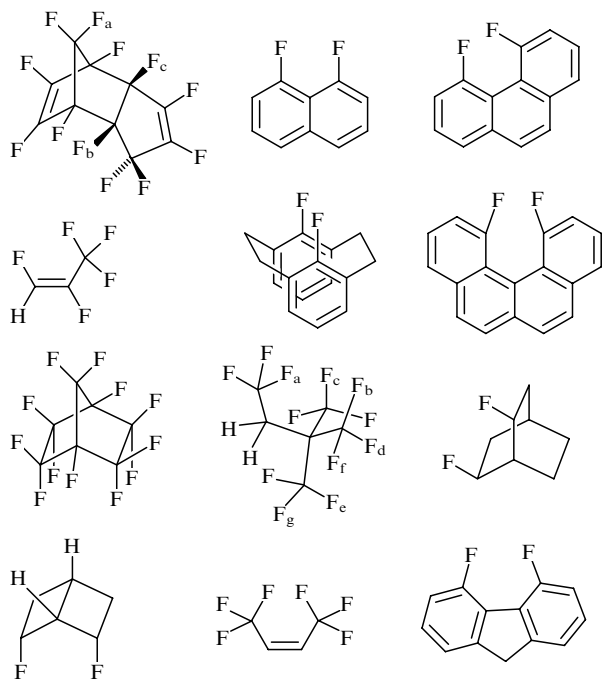


Рис. 7. Атомные бассейны в кристаллических перовскитах $CsSrF_3$ (a), $KCaF_3$ (b) и $LiZnCl_3$ (c). 1 и 2 — бассейны катионов щелочных и щелочноземельных металлов соответственно.⁹⁰



Теоретические исследования¹² соединений с внутримолекулярными расстояниями $F\cdots F$ в диапазоне 2.423–2.864 Å показали наличие КТ (3, –1) во всех системах, для которых экспериментально наблюдались большие КССВ для взаимодействий $F\cdots F$. При этом для родственного соединения, в молекуле которого расстояние $F\cdots F$ составляло 2.78 Å, на соответствующей линии КТ (3, –1) отсутствовала, и проведенные расчеты⁹⁴ указывали на малую величину КССВ между этими атомами фтора. Такое соответствие данных топологического анализа функции $\rho(\mathbf{r})$ и спектроскопии ЯМР служит еще одним доказательством существования связывающих взаимодействий между атомами (ионами), несущими частичный заряд одного знака.

Из представленных результатов можно также заключить, что пренебрежение подобными взаимодействиями, которые в ряде случаев, судя по величине электронной плотности в КТ (3, –1), по прочности сопоставимы с классическими (например, КА) взаимодействиями, может привести к некорректным оценкам стабильности и связанных с ней физико-химических параметров ионных кристаллов.

Помимо теоретических работ, посвященных изучению особенностей химического связывания между одноименно заряженными частицами, в литературе представлен ряд исследований, в которых подобные взаимодействия наблюдались экспериментально. Так, Цирельсон⁹⁵ провел топологический анализ функции распределения электронной плотности, восстановленной из рентгенодифракционных данных, для кристаллов LiF, NaF, NaCl и MgO. Хотя полученная таким образом функция распределения «страдает» от экспериментальных ограничений, а рассчитанная $\rho(\mathbf{r})$ в значительной степени зависит от используемых метода и базиса, авторы предполагали, что число и тип КТ будут одинаковыми в обоих случаях. Действительно, для кристаллов LiF, в которых по разработанной классификации¹ должны присутствовать АА-взаимодействия, набор критических точек двух функций совпадает, включая КТ (3, –1) между фторид-ионами. Более того, топологические характеристики в данной КТ практически не различаются. Например, значения $\rho(\mathbf{r})$ и $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ в ней составляют соответственно $0.08 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ и $1.00 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-5}$ для экспериментального и $0.08 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ и

$1.02 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-5}$ для теоретического распределения электронной плотности. В кристаллическом NaF реализуется аналогичная ситуация.⁹⁵ Однако в этом случае две из трех величин (λ_1 и λ_2) кривизны электронной плотности, обуславливающие тип критической точки, сравнимы с экспериментальной погрешностью (-0.07 и $-0.02 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-5}$). Функции $\rho(\mathbf{r})$ для NaCl и MgO, полученные экспериментально, отличаются от таковых для рассмотренных фторидов тем, что в данной позиции была локализована КТ (3, +1). При этом часть значений λ_i для нее также оказалась близкой к нулю. С другой стороны, топология функции $\rho(\mathbf{r})$, рассчитанной методом Хартри–Фока для трехмерного кристалла MgO, подобна реализующейся в кристаллах LiF и NaF. Авторы дополнительно проанализировали модельные электронные плотности для соответствующих прокристаллов, т.е. систем, построенных из сферически симметричных атомов (ионов). Топологические особенности, обнаруженные для экспериментальной функции $\rho(\mathbf{r})$ солей, сохранялись и в случае их атомных (ионных) прокристаллов. Исключение составлял хлорид натрия, в котором при переходе к прокристаллу изменился тип критической точки на линии $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ с КТ цикла на КТ связи. Стоит отметить, что последнее согласуется с выводами авторов работы¹, отнесшими этот кристалл к солям с АА-взаимодействиями. Таким образом, хотя авторы работы⁹⁵ не смогли точно установить тип КТ между анионами в кристаллах NaF, NaCl и MgO, данные о взаимодействиях $F^-\cdots F^-$ в LiF можно рассматривать как достоверные.

Следует отметить, что до недавнего времени электронная плотность считалась не единственной функцией, топологический анализ которой позволяет выделять связывающие взаимодействия. Так, в продолжение исследования⁹⁵ Цирельсон с соавт. проанализировал на качественном уровне распределение электростатического потенциала в кристаллах LiF, NaF и MgO.⁹⁶ К сожалению, во всех случаях авторам не удалось зафиксировать КТ связи на линии $X\cdots X$. Как результат, авторы отметили, что использованная ими модель, по-видимому, не вполне корректно описывает области равномерного распределения электростатического потенциала.⁹⁶ В дальнейшем, однако, было показано, что топологические особенности электростатического потенциала не несут информации о связывании.⁹⁷

Таким образом, топологический анализ полной функции распределения электронной плотности, восстановленной из рентгенодифракционных данных, является более информативным с точки зрения исследования АА-взаимодействий, чем другие экспериментальные методы. Более того, этот подход может быть даже более предпочтительным, чем классические методы квантовой химии, существенный недостаток которых — сильная зависимость получаемых данных от выбора метода расчета и базиса (см., например,⁴⁸). Хотя, как было показано, расчеты методом *ai PI* приводят к физически обоснованным результатам, область их применения ограничена высокосимметричными кристаллами с высокой степенью ионности связи, что характерно преимущественно для неорганических солей.

IV. Взаимодействия между халькогенид-анионами в ионных кристаллах

Ко второму типу АА-взаимодействий в кристаллических солях, достаточно широко освещенному в литературе, относятся контакты халькоген–халькоген. При этом основное внимание уделялось неорганическим оксидам и силикатам,

хотя исследования проводились и для ряда объемных анионов, участвующих в образовании большого числа водородных связей. Например, в указанной выше работе⁹⁵ в качестве одного из объектов исследования дополнительно выступал оксид магния. Сравнение полученных для него результатов, главным образом набора КТ электронной плотности и электростатического потенциала, также было предметом отдельной статьи.⁹⁸ Ее авторы показали, что на линии $O \cdots O$ во всех случаях возникает седловая точка, хотя ее тип можно достоверно определить как КТ (3, -1) только для теоретической (рассчитанной методом Хартри–Фока) функции $\rho(\mathbf{r})$. В случае остальных функций, в том числе распределения электронной плотности, рассчитанного для атомного и ионного прокристаллов, при описании данной КТ между анионами авторы ограничились обозначением КТ (3, 1), т.е. она может быть как КТ связи (3, -1), так и КТ цикла (3, +1) из-за низких (близких к нулю) значений кривизны функции $\rho(\mathbf{r})$ в данной точке. Однако функция $\rho(\mathbf{r})$ для прокристалла и не обязана отражать особенности химического связывания в реальном кристалле,⁹⁵ поскольку она не отвечает основному состоянию.

В то же время аналогичные контакты халькоген–халькоген в случае кристаллических сульфидов MS_n действительно отвечают, как было обнаружено, связывающим взаимодействиям.⁹⁹ В твердом состоянии данные соли¹⁰⁰ построены из полиэдров MS_n таким образом, что некоторые атомы серы контактируют не только с катионами металла, но и с атомами серы соседнего полиэдра, формируя димеры S_2 (расстояния $S \cdots S \sim 3.5 \text{ \AA}$). Так, по данным анализа⁹⁹ различных сульфидов железа и меди, в дисульфидах FeS_2 (пирите и марказите) октаэдры FeS_6 действительно соединяются друг с другом посредством димеров S_2^{4-} . В кристалле смитита Fe_3S_4 аналогичные октаэдры объединяются в слои, а группы S_2 связывают их в трехмерный каркас. Проведенный топологический анализ рассчитанных функций $\rho(\mathbf{r})$ для данных структур показал, что между анионами S^{2-} присутствуют КТ (3, -1) и соответствующий связевый путь, что однозначно свидетельствует о наличии связывающего взаимодействия между ними (рис. 8). При этом данное взаимодействие нельзя назвать слабым, поскольку величина $\rho(\mathbf{r})$ в КТ сопоставима с таковой для восьмичленных циклов S_8 , обнаруженных в природной сере.⁹⁹ Более того, найдено,¹⁰¹ что в кристалле пирита взаимодействия $S \cdots S$ даже сильнее КА-связей, исходя из величин $\rho(\mathbf{r})$, составляющих 0.89 и $0.55 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ соответственно. Следовательно, основной вклад в формирование кристаллической упаковки пирита вносят АА-взаимодействия, а не максимально стабилизирующие (из электростатических соображений) связи $Fe-S$. А в случае минерала смитита АА-взаимодействия обуславливают слоистую структуру кристалла (см. рис. 8,с). Таким образом, связывающие взаимодействия $S^{2-} \cdots S^{2-}$ определяют существование достаточно сложных геометрических схем в сульфидах и, по-видимому, нестехиометрическое соотношение компонентов в последних.

Взаимодействия между атомами халькогена (в данном случае кислорода) более сложных анионов были зафиксированы в раннем исследовании распределения абсолютной электронной плотности в кристалле природного магнезита $MgCO_3$.¹⁰² Авторы обнаружили пик ($0.24 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$) электронной плотности, восстановленной из рентгенодифракционных данных при использовании достаточно простой модели,¹⁰² между атомами кислорода, принадлежащими соседним карбонат-анионам и расположенными на расстоянии $3.02 \text{ \AA}$ друг от друга. Такое накопление электронной плотности было

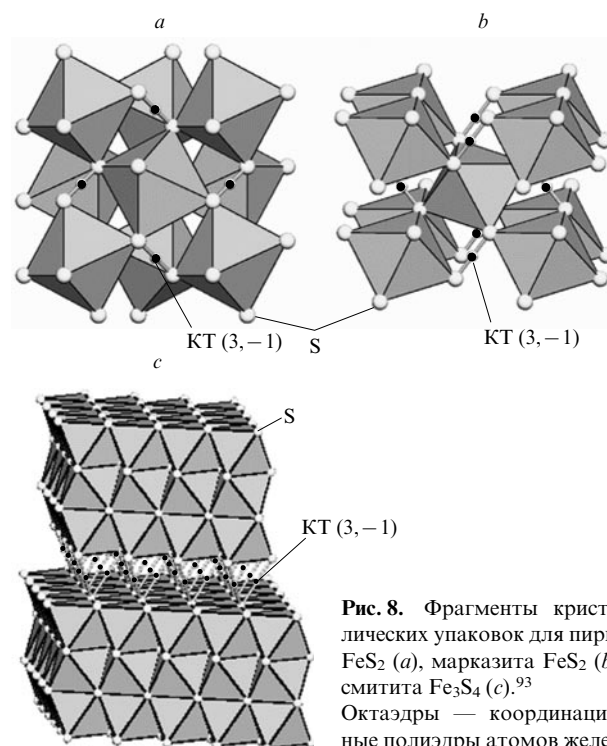


Рис. 8. Фрагменты кристаллических упаковок для пирита FeS_2 (a), марказита FeS_2 (b) и смитита Fe_3S_4 (c).⁹³ Октаэдры — координационные полиэдры атомов железа.

объяснено незначительным перекрытием неподеленных электронных пар атомов кислорода. Однако на основании того, что максимум в распределении $\rho(\mathbf{r})$ в кристалле $MgCO_3$ наблюдается для чуть более длинного контакта (расстояние $O \cdots O$ для него равно $2.93 \text{ \AA}$), авторы пришли к заключению о его «отталкивающем» характере. Очевидно, что последнее предположение противоречит выводу Бейдера,^{55,82} согласно которому любые взаимодействия в равновесной системе являются стабилизирующими. Таким образом, в данном случае также можно говорить о связывающем взаимодействии между анионами.

Наличие АА-взаимодействий с участием атомов кислорода характерно и для кристаллов полиморфов As_2O_3 (по данным расчета методом SVWN/6-311G**).¹⁰³ В них помимо ожидаемых связей $As-O$ присутствуют относительно прочные взаимодействия $As \cdots As$ и $O \cdots O$. Например, значения $\rho(\mathbf{r})$ в КТ (3, -1) связей $As \cdots As$ ($3.728 \text{ \AA}$) и $O \cdots O$ ($3.361 \text{ \AA}$) в кристалле клаудетита I составляют 0.056 и $0.045 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, тогда как для взаимодействий $As-O$ ($3.038-3.429 \text{ \AA}$) оно достигает $0.093 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. В случае минерала арсенолита величина $\rho(\mathbf{r})$ для межмолекулярного взаимодействия $O \cdots O$ ($3.022 \text{ \AA}$, $0.073 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$) оказывается лишь на $\sim 15\%$ меньше таковой для связей $As-O$ ($3.050 \text{ \AA}$, $0.085 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$). Более того, в кристалле арсеноламприта (ϵ -As), состоящего из слоев трехкоординированных атомов мышьяка, слои удерживаются только за счет взаимодействий $As \cdots As$ ($3.873-4.013 \text{ \AA}$), подобных таковым в клаудетите I. Аналогичное межмолекулярное связывание $O \cdots O$ ($2.972-3.217 \text{ \AA}$), близкое по своим параметрам ($\rho(\mathbf{r}) = 0.030-0.052 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$) к взаимодействиям $O \cdots O$ в арсенолите, вносит вклад 90% в стабилизацию кристаллической структуры биядерного карбонильного комплекса $Mn_2(CO)_{10}$.¹⁰⁴

Анион-анионная ассоциация типа халькоген–халькоген характерна также для кристаллов силикатов и SiO_2 . Цирельсон с соавт.¹⁰⁵ провел детальное исследование как экспе-

риментального, так и теоретического распределения электронной плотности для широкого ряда соответствующих минералов. В рассмотренных кристаллах в качестве основной структурной единицы выступали полиэдры SiO_n ($n = 4, 6$), связанные между собой в определенной последовательности. При этом, хотя минимальное расстояние $\text{O}\cdots\text{O}$ (например, 2.29 Å для минерала стишовита) наблюдается для атомов, принадлежащих одной грани полиэдра, авторам не удалось локализовать соответствующие КТ (3, –1). В то же время основные особенности взаимодействия фрагментов SiO_n друг с другом хорошо воспроизводились¹⁰⁶ как в периодических расчетах, так и при анализе экспериментального распределения $\rho(\mathbf{r})$. С другой стороны, по результатам теоретического исследования¹⁰⁷ еще одной формы SiO_2 , коэсита, КТ (3, –1), отвечающие взаимодействиям $\text{O}\cdots\text{O}$ (межатомное расстояние 2.6–3.6 Å), были локализованы между фрагментами SiO_n . В следующей работе тех же авторов¹⁰⁸ было высказано предположение, что на наличие или отсутствие взаимодействий $\text{O}\cdots\text{O}$ существенное влияние оказывает распределение электронной плотности на атоме кремния. Так, несмотря на сокращенное расстояние $\text{O}\cdots\text{O}$ внутри тетраэдра SiO_4 , соответствующий связевый путь отсутствует, что является результатом «разрушающего» воздействия атома кремния, занимающего центральное положение. С другой стороны, распределение электронной плотности на атомах кремния двух сочлененных тетраэдров может вызывать дополнительное накопление электронной плотности вдоль линии $\text{O}\cdots\text{O}$ и приводить к появлению или упрочнению связи $\text{O}\cdots\text{O}$. По своим топологическим параметрам взаимодействия между анионами кислорода в коэсите сравнимы со слабыми взаимодействиями $\text{O}\cdots\text{O}$, обнаруженными в некоторых фрагментах нуклеиновых кислот и играющими важную роль в стабилизации их структур.¹⁰⁹

Следует отметить, что во всех описанных выше силикатах и полиморфах SiO_2 взаимодействия $\text{O}\cdots\text{O}$ относились к типу взаимодействий «закрытых оболочек». Исключением из данного правила является пиритоподобная модификация оксида кремния — оксид кремния III, существующий при очень высоком давлении. По данным рентгеноструктурного анализа последнего (271 ГПа, 300 К),¹¹⁰ контакт $\text{O}\cdots\text{O}$ в кристалле (2.06 Å) — самый короткий из всех известных на настоящий момент для силикатов и форм SiO_2 . Поскольку данная величина существенно больше, чем в молекуле O_2 (1.21 Å), авторы работы¹¹⁰ заключили, что эти два атома кислорода друг с другом не связаны. Однако топологический анализ рассчитанной функции распределения электронной плотности в кристалле оксида кремния III выявил¹¹⁰ наличие КТ (3, –1) на линии $\text{O}\cdots\text{O}$. Значения $\rho(\mathbf{r})$ и $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ в данной точке ($0.45 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ и $8.42 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-5}$) аналогичны таковым для димеров S_2 в кристаллах пирита. Отрицательное значение локальной плотности электронной энергии $h_e(\mathbf{r})$ (–0.0035 а.е.) в КТ (3, –1) указывает на промежуточный характер данного взаимодействия. Как результат, последнее по своему типу оказывается близким к связям $\text{M} - \text{O}$.¹¹¹

С точки зрения изучения взаимодействий $\text{O}\cdots\text{O}$ с широким диапазоном межатомных расстояний в силикатах особый интерес представляет природный минерал данбурит — боросиликат $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, в котором соответствующие значения межатомного расстояния $\text{O}\cdots\text{O}$ составляют 2.3–3.5 Å.⁸⁵ Особенности химического связывания в его кристалле были проанализированы¹¹² при помощи квантово-химических периодических расчетов. Исследование топологии теоретической функции $\rho(\mathbf{r})$ выявило 11 КТ (3, –1), которые отвечают различным типам контактов между атомами кислорода, находящимися на расстояниях 2.3–3.36 Å. Авторы пришли

к заключению, что их образование вызвано геометрией ионных бассейнов. Последнее было продемонстрировано на примере различного поведения координационных полиэдров SiO_4^{4-} и BO_4^{5-} . Основное их различие заключается в том, что атомы кислорода в тетраэдрах BO_4^{5-} связаны друг с другом, а в SiO_4^{4-} — нет. Принимая оба фрагмента за правильные тетраэдры, а анионы кислорода за жесткие сферы, возникновение АА-взаимодействий вдоль ребер фрагментов можно ожидать при $r_c/r_a \leq 0.707$. В данном случае $r_B/r_O = 0.489$, а $r_{\text{Si}}/r_O = 0.727$, что объясняет отсутствие КТ (3, –1) между ближайшими атомами кислорода в изученных Цирельсоном с соавт.¹⁰⁵ силикатах. Аналогично, в соответствии с полученными расчетными данными для кристаллических оксидов MgO и CaO , разное отношение размеров катиона и аниона определяет существование АА-взаимодействий в первом и их отсутствие во втором. Авторы также внесли свой вклад в рассмотрение вопроса о связывающей природе взаимодействий между ионами. Они отметили, что бассейны ионов в кристалле нельзя аппроксимировать сферами или точечными зарядами, как это было сделано Абрамовым,⁸¹ и что между ними реализуются важные взаимодействия типа мультиполь – мультиполь. Последний вывод, например, согласуется с результатами работ^{113, 114}.

Таким образом, из представленных данных следует, что в ряде кристаллов существуют АА-взаимодействия, относящиеся к типу взаимодействий «закрытых оболочек» в терминологии теории AIM и характеризующиеся невысокими значениями $\rho(\mathbf{r})$ в соответствующих КТ. В ряде случаев были приведены также некоторые факты, свидетельствующие об их важной роли в стабилизации того или иного типа кристаллической упаковки и их влиянии на физико-химические свойства ионных материалов. К сожалению, в цитируемых выше исследованиях авторы ограничивались рассмотрением взаимодействий $\text{X}^- \cdots \text{X}^-$ и $\text{O}^{2-} \cdots \text{O}^{2-}$ на качественном уровне — анализом сечений деформационной (или другой) электронной плотности и небольшого числа топологических параметров в КТ (3, –1). Это существенное упущение было исправлено авторами работы¹¹⁵. Они провели детальный анализ функции $\rho(\mathbf{r})$, полученной из рентгенодифракционного эксперимента и периодического расчета *ab initio*, для еще одного силиката — диопсида ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$). По результатам анализа были локализованы КТ (3, –1) и связевые пути между четырьмя и двумя парами кремниевых тетраэдров соответственно в экспериментальном и теоретическом распределении электронной плотности. По мнению авторов, появление указанных КТ обусловлено как сокращенным расстоянием между атомами кислорода, так и перекрыванием их неподеленных электронных пар. Основные топологические характеристики обнаруженных взаимодействий $\text{O}\cdots\text{O}$ сравнимы с таковыми для большинства описанных выше структур. Их прочность была оценена при помощи корреляции Эспинозы (см. уравнение (1)).^{14, 15} Средние значения энергии данных взаимодействий оказались равны $3.0 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ по экспериментальным данным и $2.8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ по результатам расчета, что сопоставимо с аналогичными величинами для слабых водородных связей.¹¹⁶ Таким образом, АА-взаимодействия вносят такой же вклад в стабилизацию структуры, как и классические межмолекулярные связи, существование которых не подвергается сомнению.

Во всех рассмотренных выше работах в качестве объектов исследования выступали высокосимметричные кристаллы неорганических солей и оксидов, в которых существование взаимодействий между одноименно заряженными частицами в основном объясняли влиянием плотнейшей упаковки.

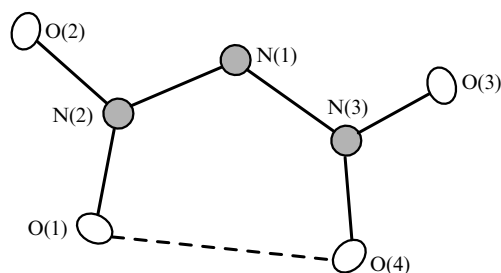


Рис. 9. Общий вид динитрамид-аниона по данным РСА.¹¹⁷

Однако в случае кристаллов более низкой симметрии, в которых ионы обоих типов участвуют в образовании множества водородных связей, данное предположение заведомо неверно. При этом существование внутримолекулярных (внутриионных) АА-взаимодействий в ряде органических солей в твердом состоянии было подтверждено на примере динитрамида и бис(динитрамида) бигуанидиния ((BIGH)(DN) и (BIGH₂)(DN)₂).¹¹⁷ Исследование экспериментального распределения электронной плотности показало, что в обоих случаях атомы кислорода O(1) и O(4) динитрамид-аниона (рис. 9), разнесенные в пространстве на расстояние, близкое к сумме их ван-дер-ваальсовых радиусов, и несущие отрицательный заряд, взаимодействуют друг с другом. Критические точки (3, -1) и соответствующие связевые пути были локализованы как в случае функции $\rho(\mathbf{r})$, так и $-v(\mathbf{r})$, что однозначно свидетельствует о наличии связывающего взаимодействия O...O. Похожее распределение было получено в квантово-химическом расчете аниона DN. Отметим, что атомы кислорода, принадлежащие одной нитрогруппе, не связаны между собой, хотя соответствующее расстояние O...O существенно меньше, чем между атомами O(1) и O(4). Причину этого явления обнаружили авторы работы¹¹², проведя расчет (методом Хартри–Фока) тринитрометанидного иона $\text{C}(\text{NO}_2)_3^-$. В данном случае кратчайшее расстояние O...O, равное 2.084 Å, наблюдалось для атомов кислорода одной NO_2 -группы. Несмотря на это авторам не удалось локализовать между ними связевый путь. Простой визуальный анализ градиентного поля $\nabla\rho(\mathbf{r})$ в плоскости аниона (рис. 10) продемонстрировал, что бассейны атомов азота создают своеобразный барьер между атомами O, мешая возникновению связевого пути. Для атомов кислорода соседних нитрогрупп такие ограничения отсутствуют, и даже большее расстояние O...O (2.453 Å) не препятствует их взаимодействию.

Взаимодействия между атомами, несущими частичный отрицательный заряд, внутри одной структурной единицы не являются исключительной особенностью ионных кристаллов. Геометрически и топологически аналогичные контакты наблюдались и для молекулярных систем. Например, обнаружено,¹¹⁸ что существование внутримолекулярных взаимодействий O...O характерно для некоторых конформеров енольных форм *цис*- β -дикетонов. Поскольку оценка роли таких взаимодействий в стабилизации определенной конформации при наличии большого числа других контактов представляется очень сложной задачей, в качестве объектов исследования авторы выбрали изолированные молекулы нафталин-1,8-диола (2) и нафталин-1,5-диола (3) (образование искомого взаимодействия O...O возможно только в первом из них) (рис. 11). По данным квантово-химических расчетов методами B3LYP и MP2, молекула 2 с внутримолекулярным взаимодействием O...O (локализованы КТ (3, -1)

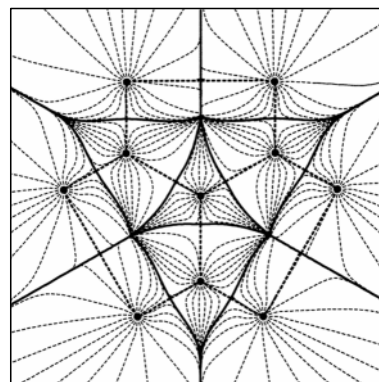
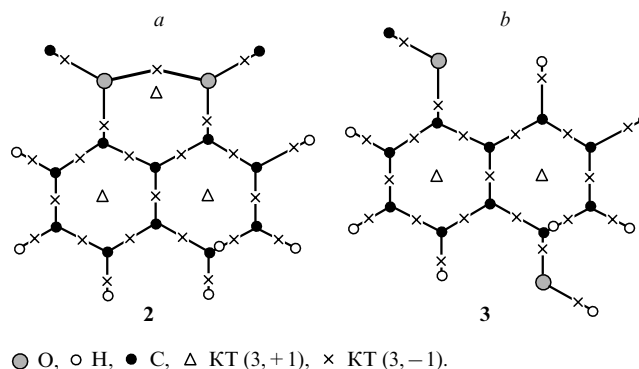


Рис. 10. Градиентное поле $\nabla\rho(\mathbf{r})$ в плоскости аниона $\text{C}(\text{NO}_2)_3^-$ (по данным расчета методом HF/TZV + (1d)).¹¹²

и связевый путь) оказывается менее стабильной, чем молекула 3, на 5.29 (B3LYP) и 5.97 (MP2) ккал·моль⁻¹. Однако значения энергии атомов, полученные интегрированием функции $h_c(\mathbf{r})$ по бассейнам эквивалентных атомов кислорода, свидетельствуют об обратном: те атомы, которые вовлечены во взаимодействие O...O, вносят больший вклад в стабилизацию системы (в молекуле 2), чем не участвующие в таковом (в молекуле 3). При этом разница в энергии этих атомов кислорода достигает 5.47 (B3LYP) и 8.15 (MP2) ккал·моль⁻¹. Другими словами, связывающее взаимодействие между атомами кислорода локально «вносит» ~11 (B3LYP) и ~16 (MP2) ккал·моль⁻¹. Меньшая устойчивость молекулы 2 по сравнению с молекулой 3, по мнению авторов, обусловлена разницей в энергетических вкладах атомов углеродного скелета. Эти результаты еще раз демонстрируют, что взаимодействия между одноименно заряженными частицами важны для более глубокого понимания причин устойчивости той или иной конформации.

Авторы работы¹¹⁸ наиболее близко подошли к количественному описанию взаимодействия между двумя атомами, несущими частичный отрицательный заряд, в случае органических соединений. Однако оперировать «энергией локальной стабилизации», которая получена из абсолютных значений энергии атомов, во-первых, не вполне корректно, поскольку их различие, очевидно, обусловлено не только внутримолекулярным взаимодействием O...O, а во-вторых,



○ O, □ H, ● C, △ КТ (3, +1), × КТ (3, -1).

Рис. 11. Молекулярные графы для нафталин-1,8-диола (a) и нафталин-1,5-диола (b), полученные¹¹⁸ в расчетах методами B3LYP и MP2 с использованием базисного набора 6-311 + G**.

требует сравнения нескольких конформеров. При переходе к реальным кристаллам ситуация еще усложняется. Обнаружить два соединения с абсолютно одинаковым типом упаковки молекул (ионов) и отличающихся только наличием взаимодействия $O \cdots O$ при сохранении всех остальных контактов не представляется возможным. Поэтому необходима оценка прочности такой связи в терминах ее энергии, например, при помощи уравнения (1). Это было выполнено Журовой с соавт. для тетранитрата пентаэритрита,¹¹⁹ в кристалле которого присутствуют межмолекулярные контакты, образованные атомами кислорода NO_3 -фрагментов. У экспериментальной функции $\rho(\mathbf{r})$ были обнаружены соответствующие КТ (3, -1). Поскольку в обеих функциях ($\rho(\mathbf{r})$ и $-\nu(\mathbf{r})$) были также локализованы связевые пути, авторы сделали вывод о связывающем характере взаимодействий $O \cdots O$. Однако основное преимущество данного исследования заключалось не в обнаружении и описании этих взаимодействий с использованием величин $\rho(\mathbf{r})$ и $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ в КТ, а в том, что была количественно оценена их энергия. Полученные значения составили от 1.3 до 3.0 ккал·моль⁻¹ в зависимости от межатомного расстояния, что в некоторых случаях превосходит аналогичные параметры для ван-дер-ваальсовых комплексов.¹²⁰ При этом, несмотря на достаточно невысокую прочность данных взаимодействий, считается, что их разрыв в значительной степени дестабилизирует кристалл и инициирует процесс, приводящий к взрыву.

V. Анион-анионные взаимодействия: от обнаружения к оценке энергии и роли в стабилизации кристаллической структуры

Несмотря на развитие подхода к изучению АА-ассоциации, основанного на анализе функции $\rho(\mathbf{r})$, до последнего времени соответствующие исследования ограничивались в основном кристаллами простых солей (галогенидов, силикатов и др.) или оксидов. В указанных системах наличие АА-взаимодействий объяснялось исключительно тем, что в них вследствие небольшого размера катионов объемные анионы вынуждены «соприкасаться» друг с другом. С другой стороны, недавно было показано, что связывающие АА-взаимодействия могут также встречаться в системах, для которых данное условие не выполняется.¹²¹ Это было продемонстрировано на примере хлорида гидроксиламмония $[NH_3OH]^+Cl^-$, в кристалле которого объемный катион образует большое число водородных связей, а минимальное расстояние $Cl^- \cdots Cl^-$ (3.8053(5) Å) оказывается меньше, чем в хлориде натрия (3.981 Å). По результатам проведенного авторами работы¹²¹ статистического анализа Кембриджской базы структурных данных (CSD), в 134 структурах органических хлоридов расстояние $Cl^- \cdots Cl^-$ изменяется в диапазоне 3.6–3.9 Å, причем в 76 соединениях эта величина меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атома хлора (3.8 Å), что указывает на возможную тенденцию к АА-ассоциации. Топологический анализ функции $\rho(\mathbf{r})$ в кристалле хлорида гидроксиламмония выявил на линии, соединяющей два ближайших аниона хлора, КТ (3, -1) и соответствующий ей связевый путь (рис. 12). При этом, хотя значения $\rho(\mathbf{r})$ и $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ в локализованной КТ близки к таковым для NaF (см.⁹⁵) и NaCl (см.¹), значения кривизны функции электронной плотности (λ_i) заметно отличались от нуля, что позволило авторам достоверно определить тип данной критической точки как КТ (3, -1).¹²¹ Несмотря на формально «отталкивающий» характер АА-контактов, возникновение данного взаимодействия $Cl^- \cdots Cl^-$ происходит по тому же механизму, что и все межмолекулярные взаимодействия: «переток» электронной

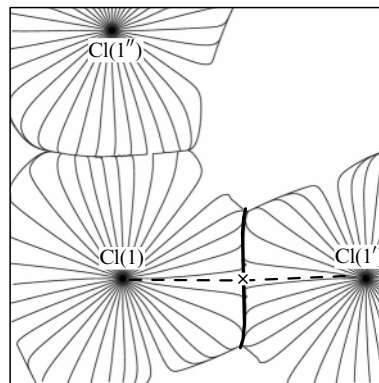


Рис. 12. Молекулярный граф в области взаимодействия $Cl^- \cdots Cl^-$ в кристалле $[NH_3OH]Cl$. Межатомная поверхность обозначена жирной линией, связевый путь — штриховой, крестиком отмечена КТ (3, -1).¹²¹

плотности от областей ее концентрации к областям ее разрежения (рис. 13). Показано, что по характеру связывания АА-взаимодействия в хлориде гидроксиламмония являются дисперсионными и очень слабыми. Их энергия (E_{int}), оцененная из рентгенодифракционных данных по уравнению (1), не превышала 1 ккал·моль⁻¹ ($E_{int} = 0.7$ ккал·моль⁻¹). С точки зрения распределения зарядов данные взаимодействия $Cl^- \cdots Cl^-$ близки к галогенным связям типа $S-Cl(2) \cdots Cl(1)$,¹²² поскольку заряд на атоме хлора ($-0.28 e$) в $[NH_3OH]Cl$ из-за его вовлечения в несколько прочных водородных КА-связей (с общей энергией 23.4 ккал·моль⁻¹) оказывается существенно ниже формального $-1 e$. Это уменьшает электростатическое отталкивание между анионами, что, по-видимому, и делает возможным реализацию АА-взаимодействий. С другой стороны, все еще заметный отрицательный заряд на анионе приводит к их значительному ослаблению по сравнению с галогенными связями, энергия которых составляет от 1.2 до 43.0 ккал·моль⁻¹ в предельном случае.¹²² В результате был сделан вывод, что образование подобных АА-ассоциатов вносит (хотя и незначительный) вклад в стабилизацию кристалла, при этом замена катиона (и, следовательно, вариация КА-взаимодействий) может привести к увеличению данного вклада. Следовательно, АА-взаимодействия могут представлять существенный интерес в контексте «инженерии кристаллов».

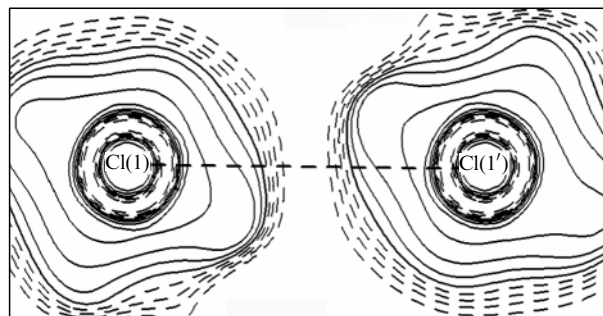
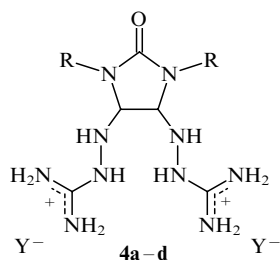


Рис. 13. Распределение функции локализации электронов в области АА-взаимодействия в кристалле $[NH_3OH]Cl$.¹²¹

Однако для ответа на данный вопрос необходима информация о возможности возникновения связывающих АА-взаимодействий в широком ряду ионных кристаллов как органической, так и неорганической природы, а также их энергии, роли в формировании кристаллической упаковки и влиянии на физико-химические характеристики ионных материалов. С этой целью недавно начали проводиться систематические исследования, посвященные анализу различных проявлений АА-ассоциации в кристаллах.

Влияние слабых взаимодействий $\text{NO}_3^- \cdots \text{NO}_3^-$ на физико-химические свойства кристаллов продемонстрировано на примере нитратов и гидрохлоридов 1,3-диалкил-4,5-бис(3-аминогуанидино)имидазолидин-2-онов (**4a–d**),¹²³ из которых для производного **4a** наблюдалось спонтанное разделение на энантиомеры (пространственная группа $P6_1$) при кристаллизации.¹²⁴



Соединение 4	R	Y
a	Me	Cl
b	Me	NO_3
c	Et	Cl
d	Et	NO_3

Три остальные соли кристаллизовались в рацемических (центросимметричных) пространственных группах. Спонтанное разделение соли **4a** можно объяснить наличием в кристалле хирального ассоциата (трансляционной цепи) из дикатионов, связанных прочными водородными связями (рис. 14,а), что считается достаточным условием получения конгломерата.¹²⁵ Действительно, было пока-

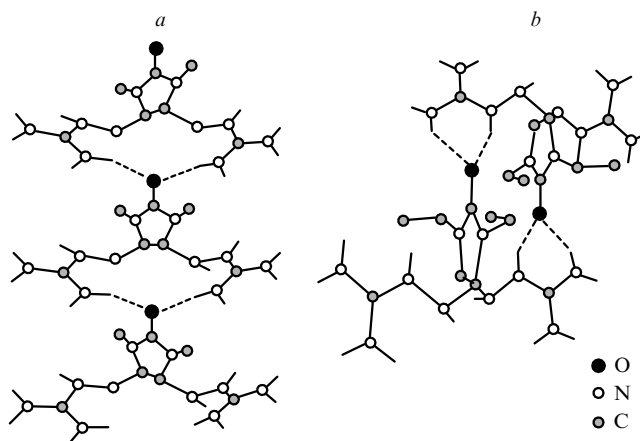


Рис. 14. Схематичное изображение трансляционной цепи, связанной взаимодействиями $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$, в кристаллах солей **4a, b, d** (а) и димера, образованного связями $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$, в кристалле соединения **4c** (b).¹²³

зано,¹²³ что в случае соединения **4c** катионы в кристалле объединяются посредством прочных водородных связей ($E_{\text{int}} = 9.8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ по данным расчета методом B3LYP/6-31G**) в центросимметричные димеры (рис. 14,б), что, по-видимому, и приводило к его кристаллизации в виде рацемата. Однако в кристаллах обоих нитратов были обнаружены цепи, образованные водородными связями и практически идентичные таковым в кристаллах соли **4a**, но при этом никакого спонтанного разделения не наблюдалось. На первый взгляд, такое различие можно приписать КА-взаимодействиям, благодаря которым происходит дополнительное связывание соседних дикатионов цепи в

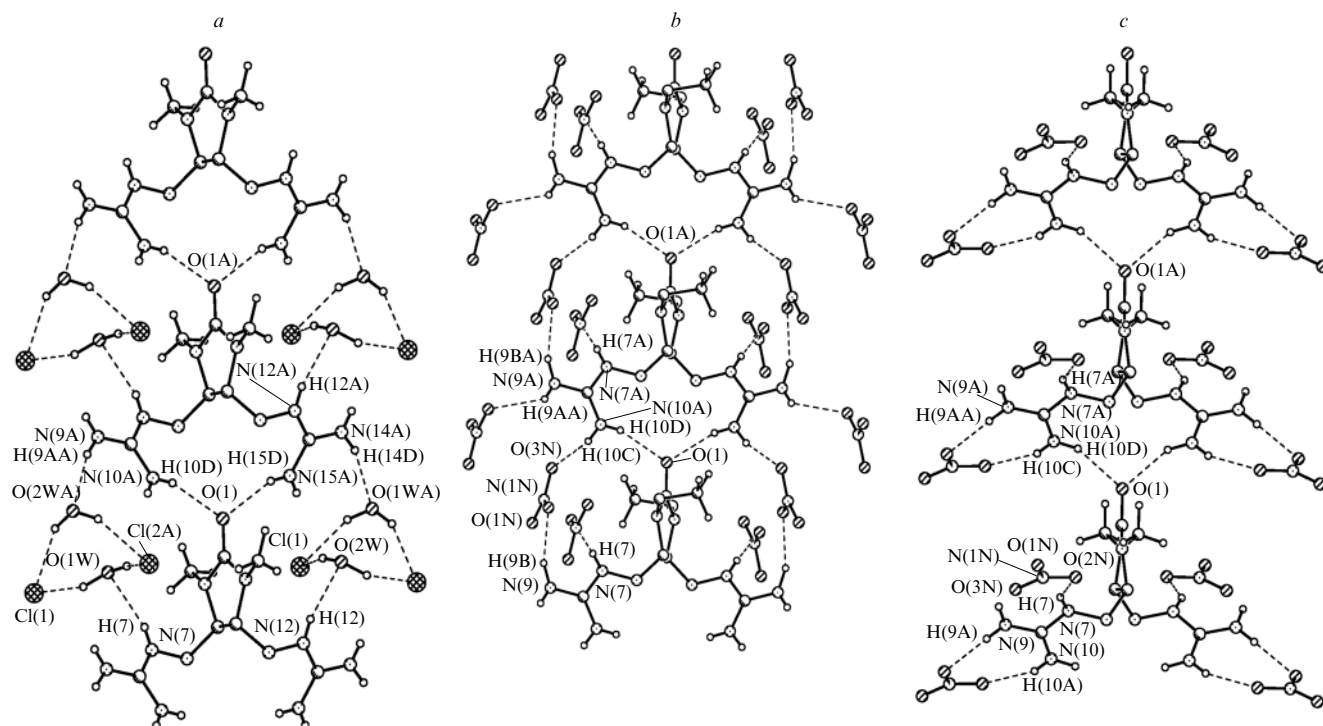


Рис. 15. Связанные водородными связями трансляционные цепи в кристаллах солей **4a** (а), **4d** (b) и **4b** (c).¹²³

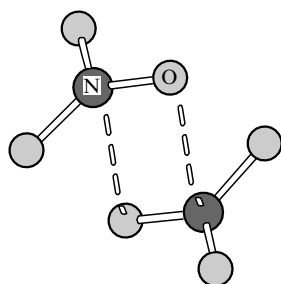


Рис. 16. Общий вид димеров $(\text{NO}_3)_2^{2-}$ в кристаллах солей **4b,d**.¹²³

кристалле соли **4a** (рис. 15,a). Однако аналогичная стабилизация наблюдается только для одного из нитратов (соединение **4d**) (рис. 15,b), тогда как в кристалле второго (**4b**) нитрат-анионы не выступают в качестве «связывающих элементов» звеньев цепи (рис. 15,c). В результате было сделано предположение, что рацемическая упаковка нитратов связана с образованием centrosymmetric димера $\text{NO}_3^- \cdots \text{NO}_3^-$ (рис. 16), достаточно характерного для данного типа анионов. Действительно, в случае как метильного (**4b**), так и этильного (**4d**) производного нитрат-анионы оказались связанными между собой посредством контактов $\text{O} \cdots \pi$ (или $\pi \cdots \pi$) (см. рис. 16) с сокращенным расстоянием $\text{O} \cdots \text{N}$ (2.763(2)–3.180(2) Å). Таким образом, полученные в работе¹²³ данные показали, что роль прочных водородных связей, в общем случае, преувеличена. Слабые взаимодействия типа $\text{NO}_3^- \cdots \text{NO}_3^-$ также могут играть определяющую роль в стабилизации того или иного типа кристаллической упаковки и опосредованно оказывать заметное влияние на физико-химические свойства кристаллов.

Поскольку качество кристаллов обоих нитратов было недостаточным для восстановления функции $\rho(\mathbf{r})$ из экспериментальных данных, прочность взаимодействий $\text{NO}_3^- \cdots \text{NO}_3^-$ была впоследствии оценена¹²⁶ на примере модельного соединения — нитрата мочевины, в кристалле которого присутствуют аналогичные АА-димеры ($\text{O} \cdots \text{O}$ 2.9688(4) Å, $\text{N} \cdots \text{O}$ 3.0583(4) Å). В данном случае контакты $\text{NO}_3^- \cdots \text{NO}_3^-$ (отвечающие связывающим взаимодействиям, исходя из наличия КТ (3,–1) и соответствующего связывающего пути) наравне с КА-взаимодействиями типа нитрат- π -система катиона ($\text{C} \cdots \text{O}$ 3.0201(4) Å) объединяли между собой сформированные водородными связями слои, образуя «псевдотетрамер» (рис. 17). Несмотря на то что в кристалле нитрата мочевины анионы несколько смещены относительно друг друга по сравнению с кристаллами солей **4b,d**,¹²⁴ тип данного АА-взаимодействия был описан как $\pi \cdots \pi$ ввиду делокализации электронной плотности по аниону, тогда как КА-связывание в «псевдотетрамере» соответствовало взаимодействию атома кислорода аниона с π -системой катиона. Принимая во внимание близость геометрических параметров данных взаимодействий, можно ожидать, что их энергии также должны быть одного порядка. Действительно, полученные для них значения энергии составляли 1.4 и 1.3 ккал·моль^{–1}, что, исходя из геометрических параметров, можно считать реалистичной оценкой АА-взаимодействий в нитратах **4b,d**. Данная величина оказалась заметно больше таковой для АА-ассоциации в кристалле хлорида гидроксилламмония.¹²¹ Было сделано предположение, что, хотя заряд нитрат-аниона (–0.47 *e*) в нитрате мочевины больше, чем у Cl^- в хлориде гидроксилламмония (–0.28 *e*), более высокая концентрация зарядовой плотности на атомах кислорода (–1.18 *e*) иона NO_3^- приводит к более эффективному перекрыванию электронных обо-

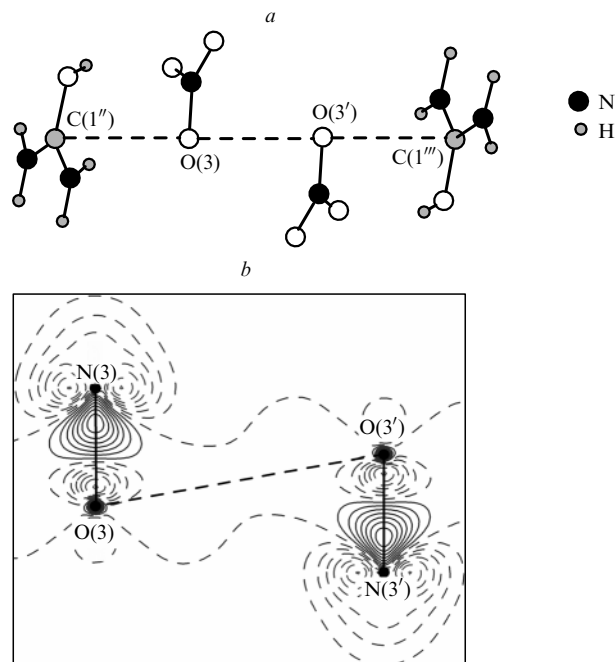


Рис. 17. Общий вид «псевдотетрамера», сформированного контактами $\text{NO}_3^- \cdots \text{NO}_3^-$ и $\text{NO}_3^- \cdots \pi$ -система катиона, в кристалле нитрата мочевины (a) и распределение деформационной электронной плотности в области АА-взаимодействия (b).¹²⁶

лочек взаимодействующих атомов и, как результат, к упрочнению АА-взаимодействий в нитрате мочевины.¹²⁶

Следует отметить, что, исходя из результатов проведенного в работе¹²³ анализа данных из CSD, для кристаллов органических нитратов характерно определенное взаимное расположение нитрат-анионов, и, следовательно, аналогичное АА-связывание может наблюдаться и во многих других кристаллических нитратах. При этом наличие в соли многозарядного катиона, скорее всего, должно приводить к увеличению вклада АА-ассоциации в стабилизацию кристаллов нитратов. Подобный эффект наблюдался в случае нитрата неопентантетраилтетраммония (**5**),¹²⁷ в кристалле которого четыре различных нитрат-аниона образуют множество контактов $\text{NO}_3^- \cdots \text{NO}_3^-$ (рис. 18). По результатам проведенного топологического анализа функции $\rho(\mathbf{r})$, энергия этих АА-взаимодействий достигала 3.2 ккал·моль^{–1} и суммарно составляла 10.9% (для сравнения, в случае нитрата мочевины эта величина¹²⁶ не превышала 5%) от энергии всех связывающих взаимодействий, приходящейся на одну формульную единицу соединения **5**. Более того, тщательный анализ межионных взаимодействий в данном кристалле показал, что прочность водородных КА-связей, приходящихся на каждый нитрат-анион, не коррелирует с зарядами соответствующих анионов. Поскольку дополнительные КА-взаимодействия типа $\text{C} - \text{H} \cdots \text{O}$ и $\text{N} \cdots \text{O}$ суммарно вносят в энергию системы лишь 2 ккал·моль^{–1}, был сделан вывод о том, что отсутствие подобной корреляции обусловлено АА-ассоциацией. Действительно, нитрат-анионы не только «донируют» электронную плотность катионам по системе водородных КА-связей, но и выступают в качестве ее акцепторов при возникновении АА-взаимодействий (рис. 19). Это приводит к перераспределению заряда в анионной подрешетке, что, в свою очередь, сказывается на прочности водородных связей с катионом. Таким образом, хотя основной вклад в стабили-

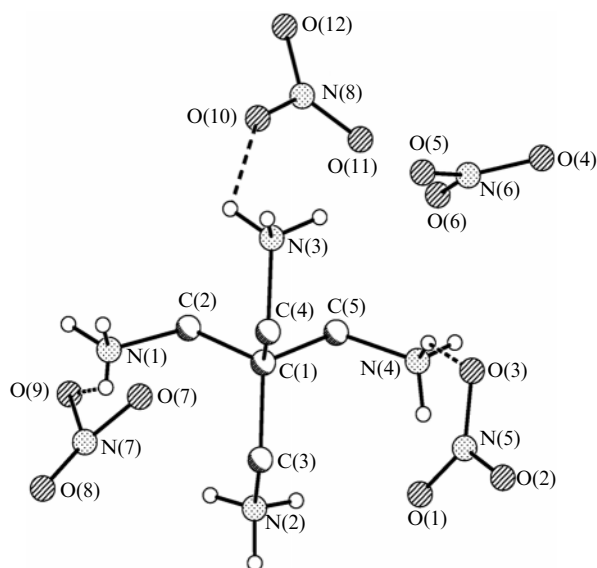


Рис. 18. Общий вид формульной единицы в кристалле нитрата неопентантетраилтетраммония (5).¹²⁷

зацию кристаллической решетки соединения **5** вносят именно водородные связи, взаимодействия между нитрат-ионами можно в равной мере считать структурообразующими.

Наличие АА-взаимодействий в конденсированном состоянии можно также подтвердить независимым образом, например, с использованием электронной спектроскопии поглощения, что было проделано на примере дигидрата пентацианонитрозоферрата динатрия (нитропруссид натрия).¹²⁸ В кристалле последнего между соседними анионами были обнаружены укороченные (2.6423(5) Å) контакты O...O (рис. 20), свойственные большинству нитрозосоединений (в CSD найдено 137 упорядоченных структур таких соединений с расстоянием O...O в интервале 2.5–3.1 Å). Как было показано ранее при анализе ЭСП,¹¹ для систем $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]^{2-} - \text{X}$ (X — анион, выступающий в качестве восстанавливающего агента) в растворе характерна АА-ассоциация с участием нитрозогрупп нитропруссидного фрагмента.^{129, 130} Возможность сближения анионов в кристалле также следовала из потенциометрических данных,¹²⁸ указывающих на то, что КА-связывание происходит только за счет взаимодействий с цианогруппами. Последнее, оче-

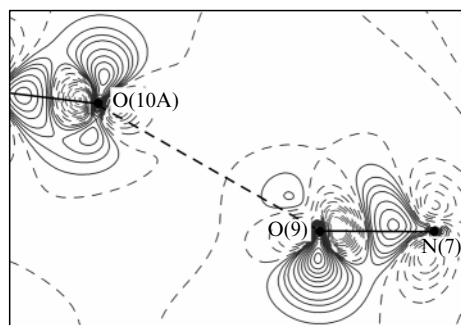


Рис. 19. Распределение деформационной электронной плотности для АА-димера в кристалле нитрата неопентантетраилтетраммония (5).¹²⁷

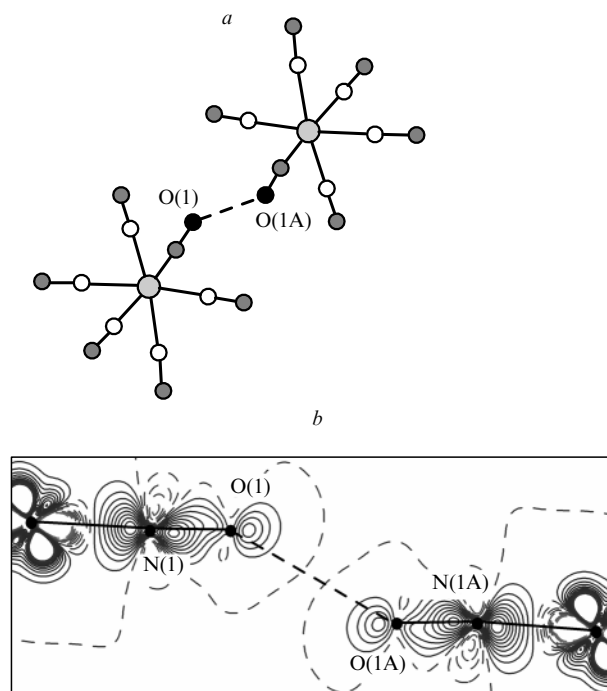


Рис. 20. Фрагмент кристаллической упаковки нитропруссид натрия, иллюстрирующий образование контакта O...O (a), и соответствующее распределение деформационной электронной плотности (b).¹²⁸

видно, обусловлено электростатическими причинами, т.е. выраженной концентрацией зарядовой плотности на фрагментах CN, заряд которых в кристалле изменяется от -0.64 до -0.30 e . При этом нитрозогруппа также оказалась отрицательно заряженной (-0.34 e), что противоречит обычно принимаемому для нее положительному значению заряда.¹³¹ Однако представленная в литературе¹³¹ частота валентного колебания в $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]^{2-}$ ($\nu(\text{N}-\text{O}) = 1900$ cm^{-1}) близка к таковой для нейтральной молекулы NO (1876 cm^{-1}),¹³¹ что нельзя рассматривать как подтверждение наличия положительного заряда на нитрозогруппе иона $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]^{2-}$. Наличие отрицательного заряда на группе NO согласуется также с результатами экспериментальных и теоретических исследований нитропруссид-аниона.^{132, 133} Суммарный заряд аниона в кристалле нитропруссид натрия оказался равным -1.75 e . С одной стороны, большой отрицательный заряд должен приводить к сильному электростатическому отталкиванию между частицами и существенному ослаблению связывающих АА-взаимодействий, наличие которых в нитропруссиде натрия было подтверждено присутствием КТ (3, -1) на линии O...O.¹²⁸ С другой стороны, полученная небольшая величина переноса заряда (0.25 e) с аниона указывала на относительную непрочность КА-связей. Действительно, по оценкам, энергия КА-связей и взаимодействий катиона с водой в кристалле не превосходила 3.9 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, тогда как для АА-связывания эта величина достигала 3.0 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Упрочнение взаимодействий O...O в кристалле нитропруссид натрия¹²⁸ по сравнению с нитратом мочевины¹²⁶ было объяснено уменьшением межатомного расстояния практически без изменения значения заряда на атоме кислорода (-0.32 e в нитропруссиде натрия¹²⁸ и в среднем -0.33 e в нитрате мочевины¹²⁶), что обеспечивает более эффективное перекрывание валентных

оболочек атомов кислорода. Вклад АА-ассоциации в кристалле нитропруссиде натрия составляет 17% от суммарной энергии взаимодействий, и этого, скорее всего, достаточно для ее сохранения при переходе в раствор.

Электростатическая составляющая всех описанных выше АА-взаимодействий дестабилизировала систему ввиду участия в их образовании одноименно заряженных ионов, причем непосредственно связанными оказывались атомы, несущие частичный заряд одного знака. Очевидно, что вклад данной составляющей должен быть меньше в случае тех солей, анионы которых способны связываться по типу «плюс на минус». Одним из таких «строительных блоков» является хлорат-ион, геометрия которого (тригональная пирамида) позволяет атомам кислорода соседнего фрагмента ClO_3^- беспрепятственно подходить к атому хлора. Проведенный статистический анализ кристаллических структур хлоратов показал,¹³⁴ что подобным образом анионы располагаются в подавляющем большинстве хлоратов (представленных в базе структурных данных для неорганических веществ (ICSD)), где атом хлора достраивает свою координационную сферу посредством коротких ($2.868 - 3.064 \text{ \AA}$) и направленных контактов $\text{Cl} \cdots \text{O}$. Это наблюдается и для двух из 10 известных структур с объемными катионами (по данным CSD). Для оценки их энергии был проведен топологический анализ функции $\rho(\mathbf{r})$ в кристалле хлората натрия.¹³⁴ В данном случае КА-взаимодействия представляют собой связи $\text{Na}-\text{O}$, которые, по результатам исследования нитропруссиде натрия¹²⁸ ($E_{\text{int}} < 3.7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$), являются достаточно слабыми. Так, величина переноса заряда в кристалле хлората натрия ($0.09 e$) указывала на высокую конкурентоспособность реализующихся там взаимодействий $\text{Cl} \cdots \text{O}$ (рис. 21). Это позволяло ожидать, что АА-ассоциация окажется доминирующей в кристалле хлората натрия. Однако полученное значение энергии взаимодействий $\text{Cl} \cdots \text{O}$ составляет лишь $2.0 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, хотя суммарный вклад трех АА-связей (координационное число атома хлора равно 6) достигает 23% от энергии всех взаимодействий в кристалле. С другой стороны, взаимодействия $\text{Cl} \cdots \text{O}$ близки по своей природе к связям $\text{AnO}_2^+ \cdots \text{AnO}_2^+$ (см.^{10, 30}), наличие которых в кристаллических солях и некоторых растворах проявляется как в

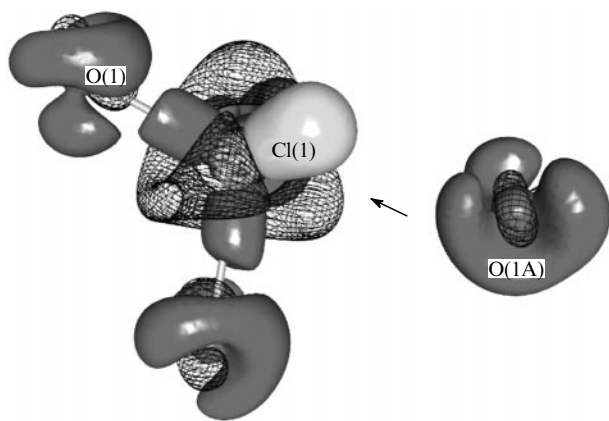


Рис. 21. Трехмерное распределение деформационной электронной плотности в области взаимодействия $\text{Cl}(1) \cdots \text{O}$ в кристалле хлората натрия.¹³⁴

Стрелка показывает направление переноса заряда с неподеленной электронной пары атома $\text{O}(1\text{A})$ на разрыхляющую орбиталь связи $\text{Cl}(1) - \text{O}(1)$.

ИК-спектрах и ЭСП, так и в некоторых физико-химических свойствах.

Очевидно, что для наиболее эффективного связывания анионы должны объединяться водородными связями — одними из самых прочных невалентных взаимодействий.⁵ Экспериментально данное предположение было проверено на примере гидрофталата калия,¹³⁵ кристаллическая структура которого образована посредством практически только АА-водородных ($\text{O} \cdots \text{O}$ $2.5357(4) \text{ \AA}$, $\angle \text{HO}$ $171(2)^\circ$) и КА-координационных ($\text{K} \cdots \text{O}$ $2.6266(2) - 3.5120(3) \text{ \AA}$) связей (рис. 22). Энергия КА-взаимодействий в кристалле гидрофталата калия оказалась небольшой ($0.4 - 4.8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) и сопоставимой с таковой для дополнительных взаимодействий $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ и $\text{C}-\text{H} \cdots \text{C}$ ($0.5 - 1.6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$), что согласуется с небольшой величиной переноса заряда ($0.05 e$). Водородная связь между анионами, напротив, является очень прочной ($43.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$), и ее энергия в 2.5 раза превосходит суммарную энергию КА-взаимодействий ($17.8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$). Отсюда был сделан вывод, что в качестве движущей силы супрамолекулярной организации в кристалле гидрофталата калия выступает «самосборка» анионов и последующее образование координационных связей $\text{K}-\text{O}$.¹³⁵

Аналогичная ситуация, по-видимому, реализуется и в случае кислых солей дикарбоновых кислот со щелочными металлами. Однако некоторые исследователи² до сих пор полагают, что водородные АА-связи в кристаллах этих солей стоит рассматривать исключительно как вторичные, вызванные сближением анионов вследствие КА-связывания. Более того, результаты их исследований, основанные на расчетах изолированных АА-ассоциатов, которые не отвечают реально существующим системам, включают в качестве классического примера в учебники по супрамолекулярной химии.¹³⁶ В то же время полученные к настоящему времени данные однозначно свидетельствуют о том, что по своей прочности АА-взаимодействия не только могут быть сопоставимыми с КА-связями, но и существенно их превосходить.

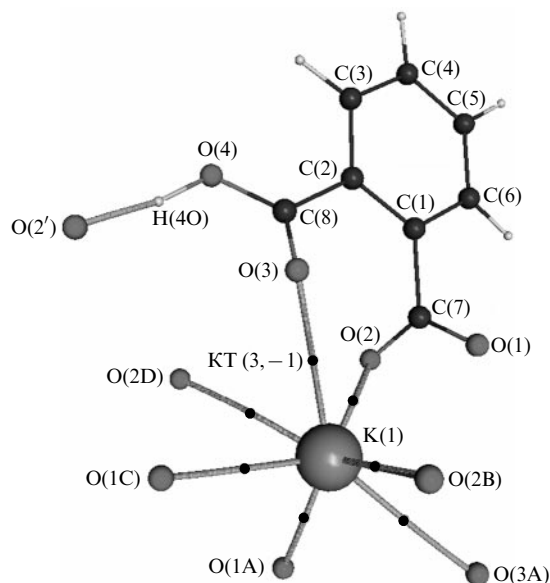


Рис. 22. Критические точки (3, -1) и связевые пути для координационных взаимодействий $\text{K}-\text{O}$ и водородной связи в кристалле гидрофталата калия.¹³⁵

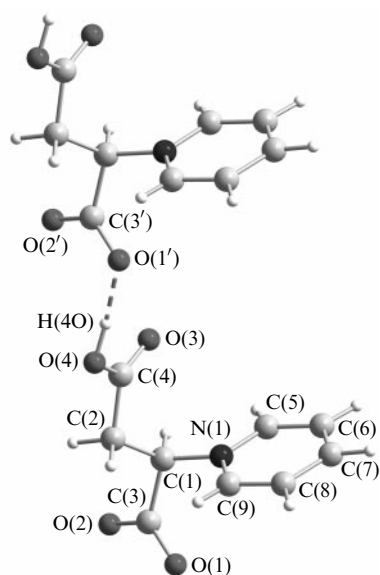
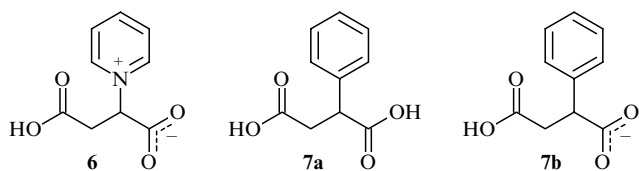


Рис. 23. Фрагмент упаковки производного пиридина и янтарной кислоты (**6**), иллюстрирующий образование водородной связи $\text{COOH}\cdots\text{COO}^-$ (см.¹³⁷).

Для доказательства того, что водородные связи между анионами принципиально не отличаются от классических, было проведено детальное исследование производного пиридина и янтарной кислоты (**6**), которое в кристалле существует в цвиттер-ионной форме (рис. 23).¹³⁷ Соответствующие взаимодействия $\text{COOH}\cdots\text{COO}^-$ занимают промежуточное положение между классическими (участвуют нейтральные частицы) и анион-анионными (непосредственно связаны отрицательно заряженные фрагменты) водородными связями. Однако в отличие от АА-взаимодействий связывающий характер подобных «псевдоанионных» связей под сомнение не ставится. С другой стороны, для анализа водородных связей между цвиттер-ионами применимы как методы квантовой химии, так и экспериментальный подход на базе теории Бейдера «атомы в молекулах». Для сравнения данного типа связывания с таковым для нейтральных и заряженных частиц было также проведено квантово-химическое исследование соединения **6**, его аналога — кислоты **7a**, ее аниона **7b** и их образованных водородными связями димеров в газовой фазе (рис. 23, 24).¹³⁷



Следует отметить, что, хотя по данным расчетов димеров моноанионов дикарбоновых кислот сформированные водородными связями АА-ассоциаты существовать не могут,² смоделированный в работе¹³⁷ АА-димер (геометрически эквивалентный димеру цвиттер-ионов **6** в изолированном состоянии и в кристалле) оказался устойчивым в газовой фазе (расчет методом Pbe1Pbe/6-311G(d,p)). Проведенный топологический анализ функции $\rho(\mathbf{r})$ в кристалле производного **6** и для трех типов рассчитанных ассоциатов показал,

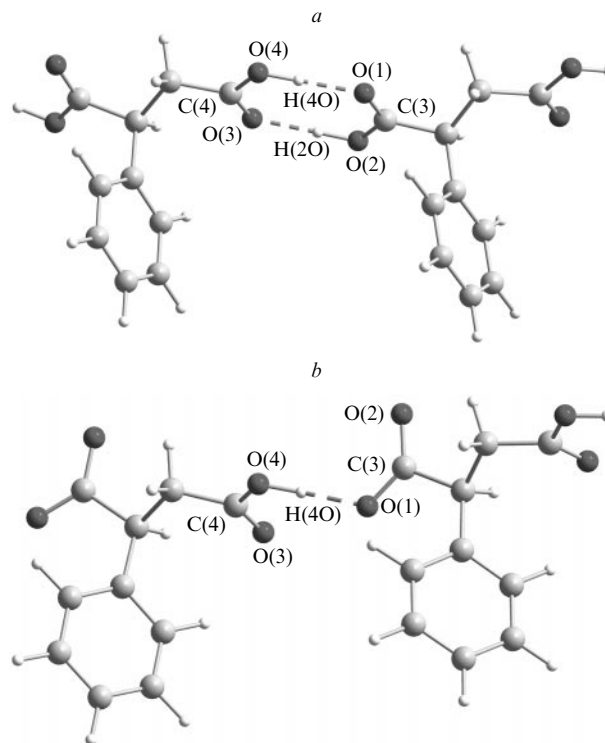


Рис. 24. Общий вид образованных водородными связями димеров модельной кислоты **7a** (a) и ее аниона **7b** (b).¹³⁷

что по всем критериям водородного связывания данные взаимодействия между цвиттер-ионами и анионами эквивалентны классическим водородным связям. Во всех случаях были обнаружены КТ (3, –1) и соответствующие связевые пути, образование димеров сопровождалось структурной перестройкой частиц, изменением заряда и энергии атомов, аналогичным для всех трех типов связанных частиц (молекул кислоты, цвиттер-ионов и анионов).¹³⁸ Единственное существенное различие наблюдалось в случае энергии водородных связей, рассчитанной как разность энергии димера и удвоенной энергии мономера (ΔE). Полученные значения (табл. 1) для димеров цвиттер-ионов и молекул кислоты (15.4 и 19.1 ккал·моль^{–1}) указывали на существенную стабилизацию благодаря образованию водородной связи, тогда как димеризация изолированных анионов дестабилизировала систему на ~21.2 ккал·моль^{–1}. Энергия взаимодействий (E_{int}), оцененная с использованием уравнения (1), хорошо воспроизводила величину ΔE для первых (16.3–23.2 ккал·моль^{–1}) и, более того, коррелировала с расстоянием $\text{O}\cdots\text{O}$ для всех четырех систем. Рассчитанная

Таблица 1. Энергия водородных связей, рассчитанная как разность энергии димера и удвоенной энергии мономера (ΔE) и по уравнению (1) (E_{int}).¹³⁷

Система	$d_{\text{O}\cdots\text{O}}$, Å	ΔE , ккал·моль ^{–1}	E_{int} , ккал·моль ^{–1}
Кристалл 6	2.5219(5)	—	23.2
Димер цвиттер-ионов 6	2.597	19.1	18.7
Димер кислоты 7a	2.631	15.4	16.3
Димер аниона 7b	2.634	–21.2	15.3

таким способом энергия водородной связи между анионами оказалась равной $15.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Таким образом, дестабилизация АА-димера не вызвана «отталкивающей» составляющей водородной АА-связи, как это и предполагается в литературе.^{139–141} В результате был сделан вывод, что при оценке энергии взаимодействий вместо разности энергий димера и мономера или по крайней мере в дополнение к ней следует использовать подход в рамках теории АИМ. Он не только позволяет оценить прочность взаимодействия с достаточной степенью достоверности (см. значения энергии, полученные двумя способами для нейтральных частиц), но и указывает на связывающую природу водородных АА-связей, которые и по мнению большого числа исследователей являются стабилизирующими. Это полностью согласуется с данными спектроскопии ЯМР и ИК-спектроскопии,^{139, 140} свидетельствующими о близком сходстве классических и анион-анионных водородных связей. Следовательно, последние в полной мере являются водородными связями, т.е. прочными и направленными взаимодействиями, способными играть решающую роль в формировании кристаллической упаковки соответствующих веществ.

Сходство АА- или КК-взаимодействий и классических КА-связей дополнительно было продемонстрировано на основе детального исследования распределения электронной плотности в кристаллах трифторацетата глициния, моногидрата нафталин-1,5-дисульфоната глициния и α -полиморфа глицина.¹⁴² В первых двух структурах помимо КА-связей было обнаружено множество связывающих КК- и АА-взаимодействий, представленных главным образом контактами $\text{C} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$. На основе их энергии, оцененной по рентгенодифракционным данным,¹⁴² показано, что прочность взаимодействий $\text{C} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ не зависит от их типа (КК или КА). Об этом свидетельствовала близость значений E_{int} для сходных взаимодействий $\text{C} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ (как между разноименными, так и между одноименными частицами) в указанных кристаллах. Хотя полученный вывод интуитивно понятен, любой квантово-химический расчет КК-пары, образованной посредством такого контакта $\text{C} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$, покажет, что он не приведет к выигрышу в энергии.

Наличие в трех изученных структурах большого числа водородных связей и взаимодействий $\text{C} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$, различающихся геометрией и зарядами участвующих фрагментов, позволило авторам работы¹⁴² проверить, коррелирует ли длина (d) связей $\text{O} \cdots \text{H}$ с приписанной им энергией (E_{cont}). Для 25 симметрически независимых взаимодействий с расстояниями $\text{O} \cdots \text{H}$ до $\sim 1.9 \text{ \AA}$ наблюдается линейная зависимость с резким изменением наклона при увеличении указанного расстояния (рис. 25), при этом видно, что энергия взаимодействия действительно не зависит от его типа (КК или КА). Некоторые отклонения в области расстояния $\text{O} \cdots \text{H} \sim 1.9 \text{ \AA}$ обусловлены тем, что прочность такого взаимодействия определяется не только расстоянием между участвующими центрами, но и степенью его направленности, т.е. степенью перекрытия неподеленной электронной пары атома кислорода и электронной плотности на атоме водорода. Полученные авторами работы¹⁴² результаты иллюстрируют потенциальные ошибки в обнаружении и оценке прочности взаимодействий исключительно на основе их классификации по зарядам взаимодействующих частиц.

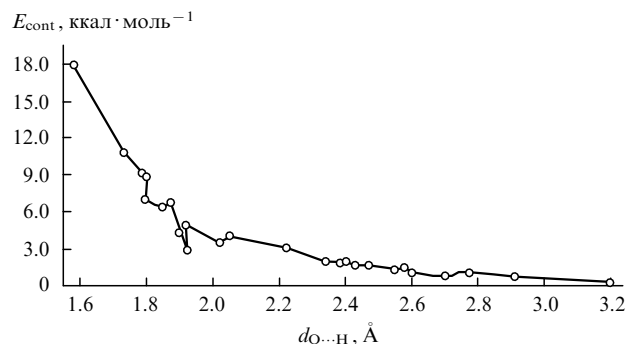


Рис. 25. Зависимость энергии взаимодействия от межатомного расстояния $\text{O} \cdots \text{H}$ для водородных связей и взаимодействий $\text{C} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ в кристаллах трифторацетата глициния, моногидрата нафталин-1,5-дисульфоната глициния и α -полиморфа глицина.¹⁴²

* * *

Представленный в обзоре материал наглядно демонстрирует, что помимо ожидаемых КА-связей в кристаллах солей заметный вклад в стабилизацию кристаллической упаковки могут вносить связывающие взаимодействия между одноименно заряженными частицами, в частности между анионами. Анион-анионные взаимодействия наблюдаются как в кристаллах, в которых катионы и анионы по своей природе близки к молекулам, так и в случае преимущественно ионных соединений. При этом АА-взаимодействия не являются «экзотической» особенностью единичных структур или «артефактом» используемых методов исследования. Напротив, их проявление можно ожидать для многих органических и неорганических солей с анионами CO_3^{2-} , NO_3^- , ClO_3^- или $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]^{2-}$. В последнем случае АА-ассоциация, очевидно, является характерной чертой соответствующих кристаллов и растворов. Полученные данные независимо подтверждаются другими физико-химическими методами — электронной спектроскопией поглощения и спектроскопией ЯМР, ИК-спектроскопией. Более того, разделение контактов на типы КА, КК и АА является условным и базируется на элементарных понятиях теоретической химии, малоприменимых к реальным системам, в особенности к кристаллам солей с множеством водородных связей. В случае последних АА-взаимодействия могут быть сопоставимы по прочности с КА-связями, а иногда и превосходить их. Так, прочные водородные связи между анионами, которые принципиально не отличаются от классических водородных связей, могут играть структурообразующую роль в стабилизации кристаллической упаковки. При этом даже слабые АА-взаимодействия могут приводить к формированию определенных АА-ассоциатов (например, гетерохиральных) и, следовательно, оказывать заметное влияние на физико-химические характеристики кристаллов, растворов, материалов. Таким образом, проблема обнаружения и количественного описания неклассических типов взаимодействий в общем и АА-ассоциации в частности является весьма актуальной, и дальнейшее развитие подобных исследований, возможно, позволит значительно расширить «арсенал» специалистов, работающих в области инженерии кристаллов, супрамолекулярной химии и направленного дизайна материалов с определенными свойствами.

Литература

1. A.M.Pendas, A.Costales, V.Luana. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 6937 (1998)
2. D.Braga, F.Grepioni, J.J.Novoa. *Chem. Commun.*, 1959 (1998)
3. M.A.Carvajal, I.Garcia-Yoldi, J.J.Novoa. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **727**, 181 (2005)
4. L.Puntus, K.Lyssenko, I.S.Pekareva, J.-C.G.Bunzli. *J. Phys. Chem. B*, **113**, 9265 (2009)
5. M.Meot-Ner. *Chem. Rev.*, **105**, 213 (2005)
6. P.Hobza, J.Sponer. *J. Comput. Chem.*, **16**, 1315 (1995)
7. S.Grimme. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 4460 (2006)
8. M.D.Wodrich, C.Corminboeuf, P.R.Schleyer. *Org. Lett.*, **8**, 3631 (2006)
9. R.Hoffmann, P.R.Schleyer, H.F.Schaefer III. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 7164 (2008)
10. Н.Н.Крот, М.С.Григорьев. *Успехи химии*, **73**, 94 (2004)
11. В.Ю.Котов, С.И.Горельский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 823 (1999)
12. I.Alkorta, J.Elguero. *Struct. Chem.*, **15**, 117 (2004)
13. R.F.W.Bader. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. Clarendon Press, Oxford, 1990
14. E.Espinosa, E.Molins, C.Lecomte. *Chem. Phys. Lett.*, **285**, 170 (1998)
15. E.Espinosa, I.Alkorta, I.Rozas, J.Elguero, E.Molins. *Chem. Phys. Lett.*, **336**, 457 (2001)
16. P.A.Gale, K.Navakhun, S.Camiolo, M.E.Light, M.B.Hursthouse. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11228 (2002)
17. J.Sanchez-Quesada, C.Seel, P.Prados, J.de Mendoza. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 277 (1996)
18. B.Hasenknopf, J.M.Lehn, B.O.Kniessel, G.Baum, D.Fenske. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1838 (1996)
19. B.Hasenknopf, J.M.Lehn, N.Boumediene, A.Dupont-Gervais, A.van Dorsselear, B.Kniessel, D.Fenske. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10956 (1997)
20. S.Camiolo, P.A.Gale, M.B.Hursthouse, M.E.Light, A.J.Shi. *Chem. Commun.*, 758 (2002)
21. K.A.Lyssenko, D.A.Lenev, R.G.Kostyanovsky. *Tetrahedron*, **58**, 8525 (2002)
22. D.A.Lenev, K.A.Lyssenko, R.G.Kostyanovsky. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2979 (2003)
23. M.J.Chmielewski, J.Jurczak, K.Wozniak. *Cryst. Growth Des.*, **5**, 1339 (2005)
24. J.-P.Behr, J.M.Lehn, A.-C.Dock, D.Moras. *Nature (London)*, **259**, 526 (1982)
25. M.W.Hosseini, R.Ruppert, P.Schaffer, A.DeCian, N.Kyritsaka, J.Fischer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2135 (1994)
26. T.Akutagawa, T.Hasegawa, T.Nakamura, S.Takeda, T.Inabe, K.Sugiura, Y.Sakata, A.E.Underhill. *Chem. – Eur. J.*, **7**, 4902 (2001)
27. M.J.Chmielewski, J.Jurczak. *Tetrahedron Lett.*, **45**, 6007 (2004)
28. J.M.Williams, J.R.Ferraro, R.J.Thorn, K.D.Carlson, U.Geiser, H.H.Wang, A.M.Kini, M.-H.Whangbo. *Organic Superconductors (Including Fullerenes). Synthesis, Structure, Properties, and Theory*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1992
29. K.Muller-Dethlefs, P.Hobza, T.Reschel. *Chem. Rev.*, **100**, 143 (2000)
30. И.А.Чарушникова, Н.Н.Крот, В.П.Перминов. *Радиохимия*, **43**, 193 (2001)
31. G.Nocton, P.Horeglad, J.Pecaut, M.Mazzanti. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 16633 (2008)
32. R.T.Butcher, J.J.Novoa, J.Ribas-Arino, A.W.Sandvik, M.M.Turnbull, C.P.Landee, B.M.Wells, F.F.Awwadi. *Chem. Commun.*, 1359 (2009)
33. S.I.Gorel'skii, T.G.Kim, T.P.Klimova, V.Yu.Kotov, B.V.Lokshin, Yu.D.Perfil'ev, I.I.Sherbak, G.A.Tsirlina. *Mendeleev Commun.*, 86 (2000)
34. A.Vegas, R.L.Martin, D.J.M.Bevan. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **65**, 11 (2009)
35. M.A.Carvajal, S.Alvarez, J.J.Novoa. *Chem. – Eur. J.*, **10**, 2117 (2004)
36. M.A.Carvajal, S.Alvarez, J.J.Novoa. *Theor. Chem. Acc.*, **116**, 472 (2006)
37. P.Pyykko, T.Tamm. *Organometallics*, **17**, 4842 (1998)
38. J.Zank, A.Schier, H.Schmidbaur. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 323 (1998)
39. J.P.Fackler. *Inorg. Chem.*, **41**, 6959 (2002)
40. A.Vegas. *Crystallogr. Rev.*, **7**, 189 (2000)
41. I.Garcia-Yoldi, J.S.Miller, J.J.Novoa. *J. Phys. Chem. A*, **113**, 484 (2009)
42. P.M.B.Piccoli, A.J.Schultz, H.A.Sparkes, J.A.K.Howard, A.M.Arif, L.N.Dawe, J.S.Miller. *CrystEngComm.*, **11**, 686 (2009)
43. J.J.Novoa, P.Lafuente, R.E.Del Sesto, J.S.Miller. *CrystEngComm.*, **4**, 373 (2002)
44. J.J.Novoa, I.Nobeli, F.Grepioni, D.Braga. *New J. Chem.*, **24**, 5 (2000)
45. D.Braga, L.Maini, F.Grepioni, F.Mota, C.Rovira, J.J.Novoa. *Chem. – Eur. J.*, **6**, 4536 (2000)
46. S.Ansell, G.W.Neilson. *J. Chem. Phys.*, **112**, 3942 (2000)
47. S.Ansell, R.H.Tromp, G.W.Neilson. *J. Phys. Condens. Matter*, **7**, 1513 (1995)
48. J.Gao, S.Boudon, G.Wipff. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9610 (1991)
49. V.G.Tsirelson, R.P.Ozerov. *Electron Density and Bonding in Crystals: Principles, Theory and X-Ray Diffraction Experiments in Solid State Physics and Chemistry*. IOP Publ., Bristol; Philadelphia, 1996
50. P.Hohenberg, W.Kohn. *Phys. Rev. B*, **136**, 864 (1964)
51. И.С.Бушмаринов, К.А.Лысенко, М.Ю.Антипин. *Успехи химии*, **78**, 307 (2009)
52. R.F.W.Bader, T.T.Nguyen-Dang, A.Tal. *Rep. Prog. Phys.*, **44**, 893 (1981)
53. R.F.W.Bader, P.L.A.Popelier, T.A.Keith. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 620 (1994)
54. R.F.W.Bader. *Chem. Rev.*, **91**, 893 (1991)
55. R.F.W.Bader. *Chem. – Eur. J.*, **12**, 2896 (2006)
56. R.F.W.Bader, E.Essén. *J. Chem. Phys.*, **80**, 1943 (1984)
57. D.Cremer, E.Kraka. *Croat. Chem. Acta*, **57**, 1259 (1984)
58. К.А.Лысенко, М.Ю.Антипин, В.Н.Хрусталева. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1465 (2001)
59. K.A.Lyssenko, M.Yu.Antipin, V.N.Lebedev. *Inorg. Chem.*, **37**, 5834 (1998)
60. S.Pillet, G.Wu, V.Kulsomphob, B.G.Harvey, R.D.Ernst, P.Coppens. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1937 (2003)
61. К.А.Лысенко, М.Ю.Антипин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1 (2006)
62. V.G.Tsirelson. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **58**, 632 (2002)
63. K.A.Lyssenko, A.A.Korlyukov, M.Yu.Antipin. *Mendeleev Commun.*, 90 (2005)
64. К.А.Лысенко, М.Ю.Антипин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 400 (2001)
65. E.A.Pidko, R.A.van Santen. *ChemPhysChem.*, **7**, 1657 (2006)
66. E.A.Pidko, J.Xu, B.L.Mojet, L.Lefferts, I.R.Subbotina, V.B.Kazansky, R.A.van Santen. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 22618 (2006)
67. L.Sobczyk, S.J.Grabowski, T.M.Krygowski. *Chem. Rev.*, **105**, 3513 (2005)
68. A.O.Borissova, A.A.Korlyukov, M.Y.Antipin, K.A.Lyssenko. *J. Phys. Chem. A*, **112**, 11519 (2008)
69. L.N.Puntus, K.A.Lyssenko, M.Y.Antipin, J.-C.G.Bunzli. *Inorg. Chem.*, **47**, 11095 (2008)
70. V.G.Tsirelson, P.F.Zou, T.H.Tang, R.F.W.Bader. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **51**, 143 (1995)
71. V.G.Tsirelson. *Can. J. Chem.*, **74**, 1171 (1996)
72. P.F.Zou, R.F.W.Bader. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **50**, 714 (1994)
73. A.M.Pendas, A.Costales, V.Luana. *Phys. Rev. B*, **55**, 4275 (1997)
74. V.Luana, J.M.Recio, L.Pueyo. *Phys. Rev. B*, **42**, 1791 (1990)
75. V.Luana, A.M.Pendas, J.M.Recio, E.Francisco, M.Bermejo. *Comput. Phys. Commun.*, **77**, 107 (1993)

76. J.M.Recio, A.M.Pendas, E.Francisco, M.Florez, V.Luana. *Phys. Rev. B*, **48**, 5891 (1993)
77. A.Vegas, D.Santamaria-Perez, M.Marques, M.Florez, V.G.Baonza, J.M.Recio. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **62**, 220 (2006)
78. A.Vegas, M.Jansen. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **58**, 38 (2002)
79. A.Vegas, V.Garcia-Baonza. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **63**, 339 (2007)
80. Z.W.Su, P.Coppens. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **51**, 27 (1995)
81. Y.A.Abramov. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 5725 (1997)
82. R.F.W.Bader. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 7314 (1998)
83. L.Pauling. *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960
84. K.L.Geisinger, M.A.Spackman, G.V.Gibbs. *J. Phys. Chem.*, **91**, 3237 (1987)
85. J.W.Downs, R.J.Swope. *J. Phys. Chem.*, **96**, 4834 (1992)
86. R.D.Shannon. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **32**, 751 (1976)
87. E.Francisco, J.M.Recio, M.A.Blanco, A.M.Pendas, A.Costales. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 1595 (1998)
88. E.Francisco, A.M.Pendas, A.Costales. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 335 (2002)
89. V.Luana, A.Costales, A.M.Pendas, M.Florez, V.M.G.Fernandez. *Solid State Commun.*, **104**, 47 (1997)
90. V.Luana, A.Costales, A.M.Pendas. *Phys. Rev. B*, **55**, 4285 (1997)
91. J.Cioslowski, L.Edgington, B.B.Stefanov. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10381 (1995)
92. I.Alkorta, J.Elguero. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1488 (2002)
93. I.Hargittai. *The Structure of Volatile Sulphur Compounds*. Reidel, Dordrecht, 1985
94. J.E.Peralta, R.H.Conteras, J.P.Snyder. *Chem. Commun.*, 2025 (2000)
95. V.Tsirelson, Y.Abramov, V.Zavodnik, A.Stash, E.Belokoneva, J.Stahn, U.Pietsch, D.Feil. *Struct. Chem.*, **9**, 249 (1998)
96. V.G.Tsirelson, A.S.Avilov, G.G.Lepeshov, A.K.Kulygin, J.Stahn, U.Pietsch, J.C.H.Spence. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 5068 (2001)
97. V.G.Tsirelson, A.V.Shishkina, A.I.Stash, S.Parsons. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **65**, 647 (2009)
98. V.G.Tsirelson, A.S.Avilov, Y.A.Abramov, E.L.Belokoneva, R.Kitaneh, D.Feil. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **54**, 8 (1998)
99. G.V.Gibbs, D.F.Cox, K.M.Rosso, N.L.Ross, R.T.Downs, M.A.Spackman. *J. Phys. Chem. B*, **111**, 1923 (2007)
100. G.V.Gibbs, R.T.Downs, C.T.Prewitt, K.M.Rosso, N.L.Ross, D.F.Cox. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 21788 (2005)
101. Y.Arday, J.Rodriguez. *ChemPhysChem*, **2**, 599 (2001)
102. S.Gottlicher, A.Vegas. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **44**, 362 (1988)
103. G.V.Gibbs, A.F.Wallace, D.F.Cox, P.M.Dove, J.W.Downs, N.L.Ross, K.M.Rosso. *J. Phys. Chem. A*, **113**, 736 (2009)
104. R.Bianchi, G.Gervasio, D.Marabello. *Inorg. Chem.*, **39**, 2360 (2000)
105. V.G.Tsirelson, O.A.Evdokimova, E.L.Belokoneva, V.S.Urusov. *Phys. Chem. Miner.*, **17**, 275 (1990)
106. R.Nada, C.R.A.Catlow, R.Dovesi, C.Pisani. *Phys. Chem. Miner.*, **17**, 353 (1990)
107. G.V.Gibbs, M.B.Boisen, K.M.Rosso, D.M.Teter, M.S.T.Bukowinski. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 10534 (2000)
108. G.V.Gibbs, R.T.Downs, D.F.Cox, N.L.Ross, M.B.Boisen, K.M.Rosso. *J. Phys. Chem. A*, **112**, 3693 (2008)
109. C.F.Matta, N.Castillo, R.J.Boyd. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 563 (2006)
110. Y.Kuwayama, K.Hirose, N.Sata, Y.Ohishi. *Science*, **309**, 923 (2005)
111. G.V.Gibbs, M.A.Spackman, D.Jayatilaka, K.M.Rosso, D.F.Cox. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 12259 (2006)
112. V.Luana, A.Costales, P.Mori-Sanchez, A.M.Pendas. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4912 (2003)
113. D.S.Kosov, P.L.A.Popelier. *J. Chem. Phys.*, **113**, 3969 (2003)
114. D.S.Kosov, P.L.A.Popelier. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 7339 (2000)
115. R.Bianchi, A.Forni, R.Oberti. *Phys. Chem. Miner.*, **32**, 638 (2005)
116. G.R.Desiraju, T.Steiner. *The Weak Hydrogen Bond*. Oxford University Press, New York, 1999
117. E.A.Zhurova, V.G.Tsirelson, A.I.Stash, A.A.Pinkerton. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4574 (2002)
118. A.H.Pakiari, K.Eskandari. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **806**, 1 (2007)
119. E.A.Zhurova, A.I.Stash, V.G.Tsirelson, V.V.Zhurov, E.V.Bartashevich, V.A.Potemkin, A.A.Pinkerton. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14728 (2006)
120. R.G.A.Bone, R.F.W.Bader. *J. Phys. Chem.*, **100**, 10892 (1996)
121. Yu.V.Nelyubina, M.Yu.Antipin, K.A.Lyssenkov. *J. Phys. Chem. A*, **111**, 1091 (2007)
122. P.Metrangolo, H.Neukirch, T.Pilati, G.Resnati. *Acc. Chem. Res.*, **38**, 386 (2005)
123. Ю.В.Нелюбина, К.А.Лысенко, А.С.Сигачев, М.Ю.Антипин, А.Н.Кравченко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 387 (2006)
124. A.N.Kravchenko, G.K.Kadorkina, A.S.Sigachev, E.Y.Maksareva, K.A.Lyssenkov, P.A.Belyakov, O.V.Lebedev, O.N.Kharybin, N.N.Makhova, R.G.Kostyanovsky. *Mendeleev Commun.*, 114 (2003)
125. L.Perez-Garcia, D.B.Amabilino. *Chem. Soc. Rev.*, **31**, 342 (2002)
126. Yu.V.Nelyubina, K.A.Lyssenkov, D.G.Golovanov, M.Yu.Antipin. *CrystEngComm*, 991 (2007)
127. Ю.В.Нелюбина, М.Ю.Антипин, К.А.Лысенко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1 (2009)
128. Yu.V.Nelyubina, K.A.Lyssenkov, V.Yu.Kotov, M.Yu.Antipin. *J. Phys. Chem. A*, **112**, 8790 (2008)
129. A.B.Nikol'skii, V.Yu.Kotov. *Mendeleev Commun.*, 139 (1995)
130. А.Б.Никольский, В.Ю.Котов. *Коорд. химия*, **23**, 706 (1997)
131. P.T.Manoharan, H.B.Gray. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3340 (1965)
132. Ю.А.Пентин, Л.В.Вилков. *Физические методы исследования в химии*. Мир, Москва, 2003
133. D.B.Soria, O.E.Piro, E.L.Varetti, P.J.Aymonino. *J. Chem. Crystallogr.*, **31**, 471 (2001)
134. Yu.V.Nelyubina, K.A.Lyssenkov, R.G.Kostyanovsky, D.S.Bakulin, M.Yu.Antipin. *Mendeleev Commun.*, 29 (2008)
135. Ю.В.Нелюбина, К.А.Лысенко, М.Ю.Антипин. *Кристаллография*, **53**, 29 (2008)
136. Дж.В.Стид, Дж.Л.Этвуд. *Супрамолекулярная химия. В 2 т.* Академкнига, Москва, 2007
137. Yu.V.Nelyubina, M.Yu.Antipin, K.A.Lyssenkov. *J. Phys. Chem. A*, **113**, 3615 (2009)
138. U.Koch, P.L.A.Popelier. *J. Phys. Chem.*, **99**, 9747 (1995)
139. T.Steiner. *Chem. Commun.*, 2299 (1999)
140. J.Baran, M.M.Ilczyzyn, M.K.Marchewka, H.Ratajczak. *Spectrosc. Lett.*, **32**, 83 (1999)
141. P.Macchi, B.B.Iversen, A.Sironi, B.C.Chakoumakos, F.K.Larsen. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 2719 (2000)
142. К.А.Лысенко, П.Ю.Барзилович, Ю.В.Нелюбина, Е.А.Астафьев, М.Ю.Антипин, С.М.Алдошин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 31 (2009)

ANION–ANION INTERACTIONS: NATURE, ENERGY AND ROLE IN CRYSTAL FORMATION**Yu.V.Nelyubina, M.Yu.Antipin, K.A.Lysenko***A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax (499) 135–5085*

A large array of theoretical and experimental data confirming the possibility of existence of binding interactions between likely charged particles in the crystals, in particular, anions, which make a considerable contribution to the formation of crystal packing is analyzed. For a broad range of organic and inorganic salts, data on the key types of anion–anion interactions, their strength and contribution to the stabilization of ionic crystals are considered systematically. The potentials of various theoretical and experimental investigation methods are compared as regards identification of anion–anion interactions and estimation of their energy.

Bibliography — 142 references.

Received 5th November 2009