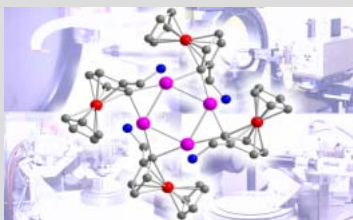


К.А. Лысенко

"Рентгенодифракционное исследование молекулярных кристаллов: супрамолекулярная структура, распределение электронной плотности и новые подходы к анализу природы химической связи"

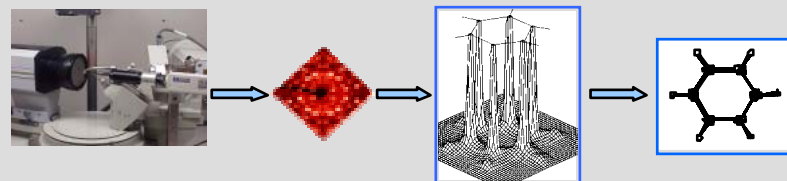


Институт Элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Центр Рентгенодифракционных Исследований ОХНМ РАН

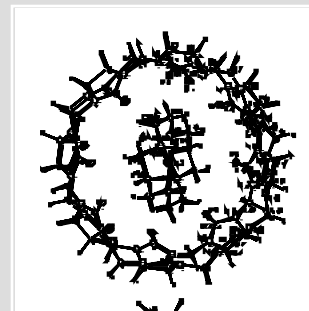
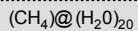
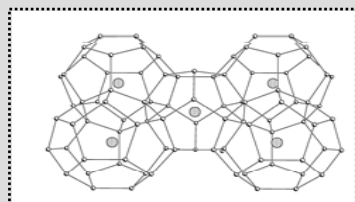
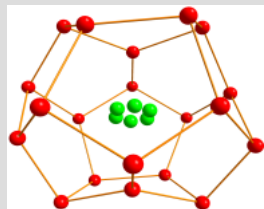
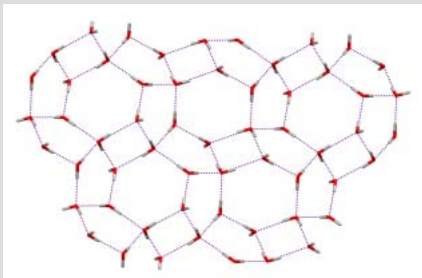
Первый дифрактометр (Лауэ, 1912г.) и первая дифрактограмма кристалла медного купороса



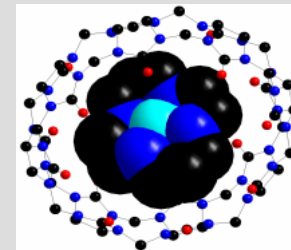
Современные дифрактометры, установленные в ЦРСИ - SMART 1000 и Enraf-Nonius



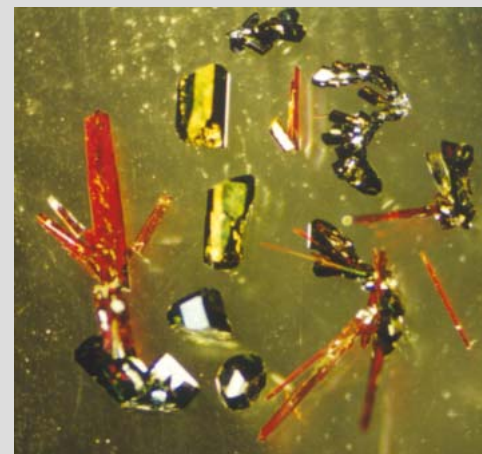
Водные кластеры в кристаллах полигидратов



“Matryoshka “ complex:
Ni-cyclam complex (bottom) inside
cucurbituril ligand (top)

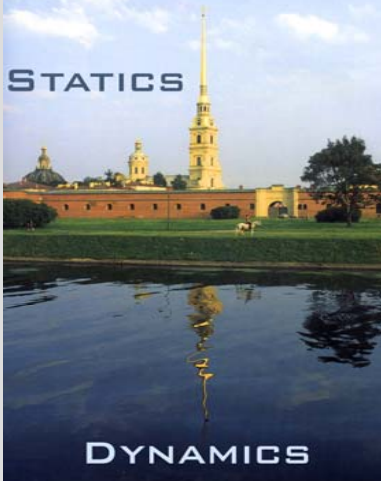


Crystals of the three polymorph modifications of
1,1-dicyano-4-(4-dimethylaminophenyl)-1,3-butadiene

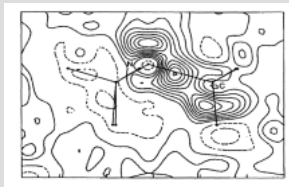
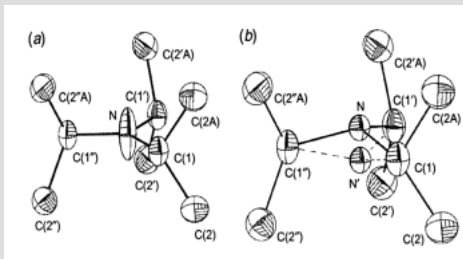


OBJECTS & IMAGES

STATICS



DYNAMICS



Non-planar structure of Et_3N and Pr_3N (data collection at 203, 168, 118 and 84K).
R. Boese, et al.
Chem. Comm., 1998, 781.

Temperature dependence of X-ray diffraction intensities:

P. Debye. *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 1913. V.15. P.738-752

"...increasing the temperature should reduce diffraction intensities especially at high scattering angles..."

$$I = I_0 |\exp(-2M)| = \text{"temperature factor"} \text{ or DW-factor}$$

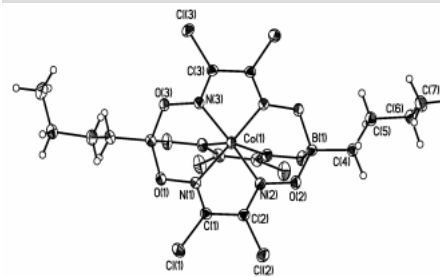
$$M = 8\pi^2 \langle U^2 \rangle \sin^2 \theta / \lambda^2 \rightarrow 8/3\pi^2 \langle U^2 \rangle \sin^2 \theta / \lambda^2 \text{ for monoatomic cubic crystal}$$

Harmonic approximation: $\langle U^2 \rangle \approx T$

$$I(100 \text{ K}) / I(300 \text{ K}) \approx \exp[4/3 B_{\text{iso}} (\sin \theta / \lambda)^2]$$

| B, Å ² | sinθ/λ | | | |
|-------------------|--------|-----|------|------|
| | 0.4 | 0.5 | 0.65 | 1.0 |
| 1.0 | 1.2 | 1.4 | 1.7 | 3.8 |
| 2.0 | 1.5 | 2.0 | 3.1 | 14 |
| 3.0 | 1.9 | 2.7 | 5.4 | 55 |
| 4.0 | 2.3 | 3.8 | 9.5 | 207 |
| 6.0 | 3.6 | 7.4 | 29 | 3000 |

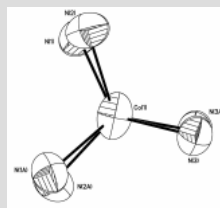
$\langle U^2 \rangle$ — MSDA from the Bragg-plane
independently on the nature of displacement
(static and/or dynamic)



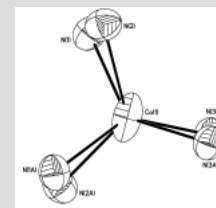
Principal MSDA components for Co atom:

0.0401 0.0257 0.0206 200 K
0.0395 0.0140 0.0124 120K
0.0345 0.0056 0.0047 30K

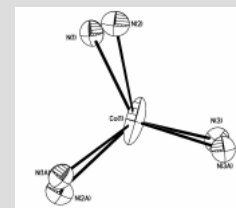
200K

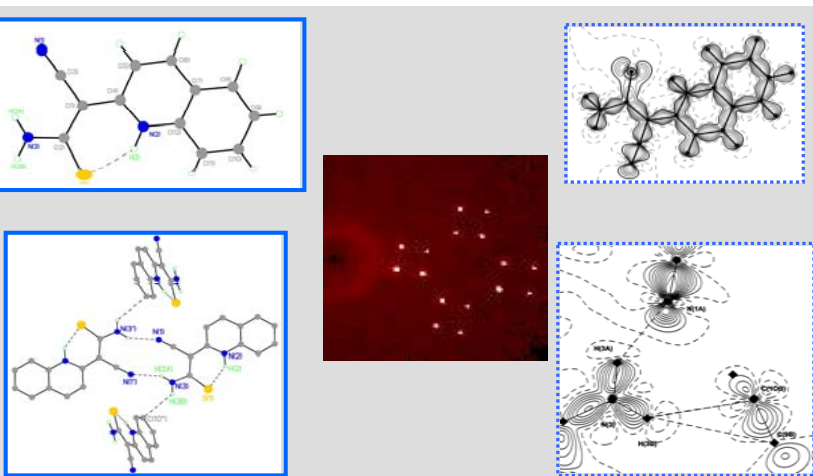


120K

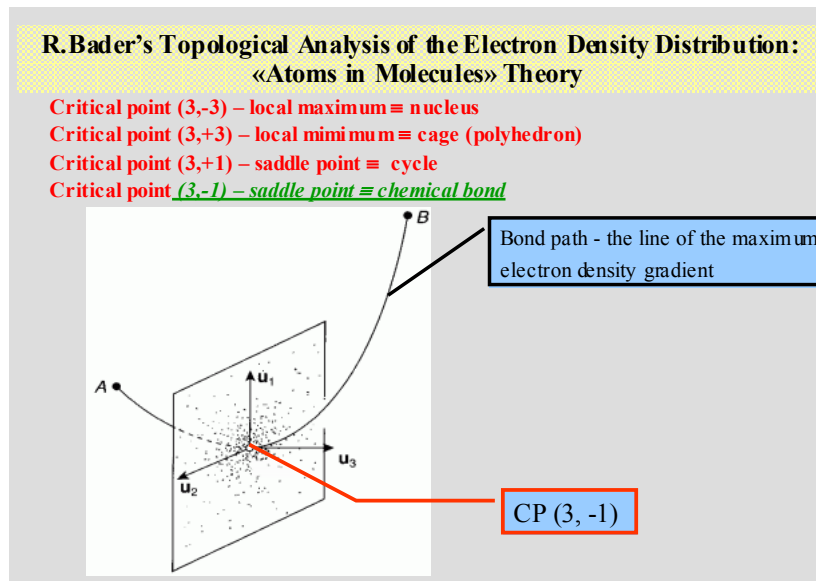
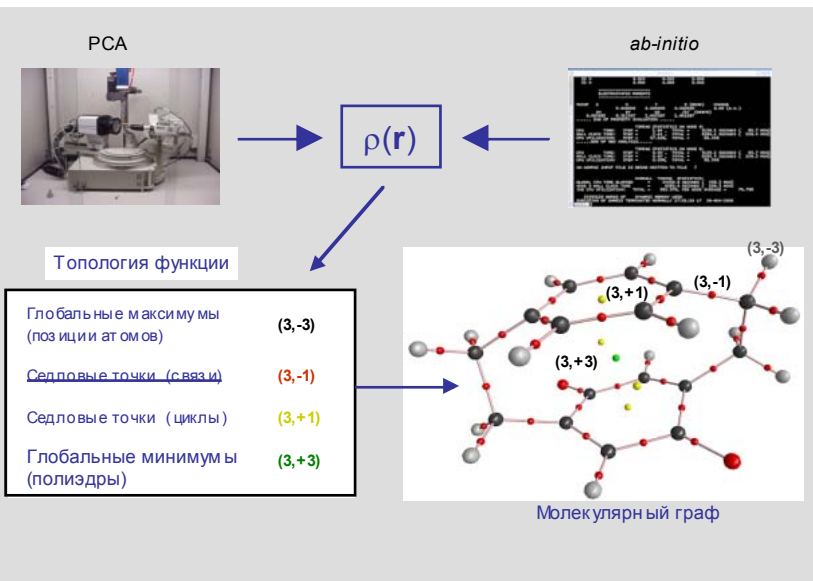
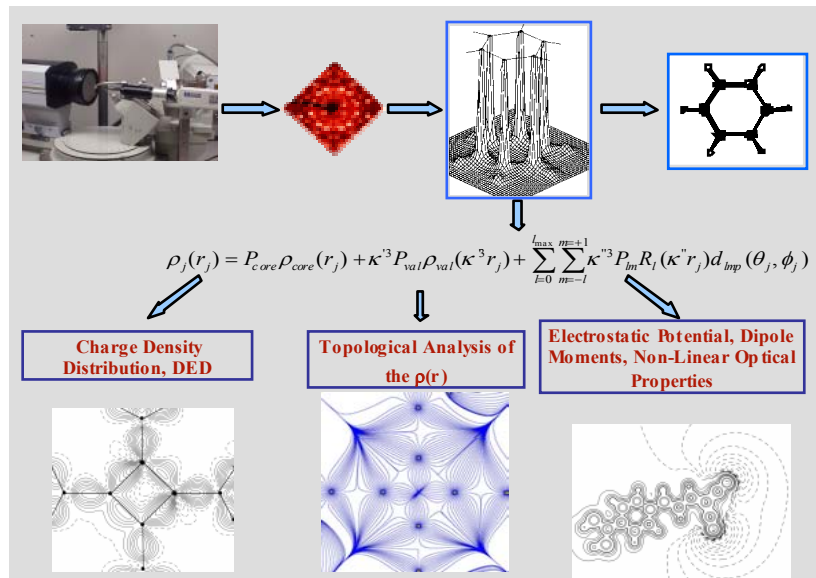


30K





Энергия взаимодействий ???

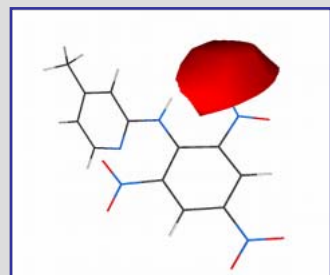


$$-L(r) = \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(r) = 2g(r) + v(r)$$

$$h_e(r) = g(r) + v(r)$$

$h_e(r)$, $g(r)$, $v(r)$ -
плотности электронной, кинетической и
потенциальной энергии

Обобщенные взаимодействия: $h_e(r) < 0$, $\nabla^2 \rho(r) < 0$ (ковалентные связи)
 Взаимодействия закрытых оболочек: $h_e(r) > 0$, $\nabla^2 \rho(r) > 0$ (ионные связи, слабые контакты)
 Промежуточный тип взаимодействия: $h_e(r) < 0$, $\nabla^2 \rho(r) > 0$ (полярные связи, сильные H-связи)



Поверхность нулевого потока (IAS)

$$\text{Объем } (V_{\text{ат}}) = \int_{\text{IAS}} dr$$

$$\sum_{\text{ам}} V_{\text{ам}} = 321.62 \text{ \AA}^3, \quad v_{\text{эксн}} = 322.05 \text{ \AA}^3$$

$$\text{Заряд } (q_{\text{ат}}) = Z - \int_{\text{IAS}} \rho(r) dr$$

$$\sum_{\text{ам}} q_{\text{ам}} = 0.00256e$$

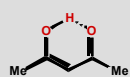
$$E_{\text{total}} = \sum_{\text{IAS}} \int h_e(r) dr$$

$E_{\text{total}} = -1188.9643$ а.е. (эксперимент)

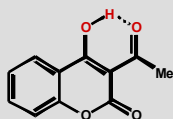
$E_{\text{total}} = -1187.0575$ а.е. (B3PW91/6-31G*)

Энергия внутримолекулярных H-связей D-H...A

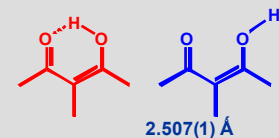
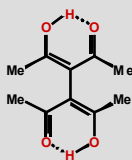
2.547(1) Å



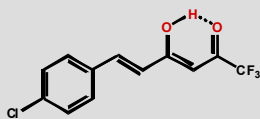
2.442(1) Å



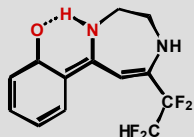
2.450(1) Å



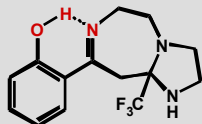
2.507(1) Å



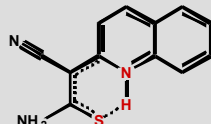
2.539(1) Å



2.481(1) Å



2.9617(1) Å



Оценка энергии межмолекулярных взаимодействий

Определение кинетической плотности энергии из рентгеноструктурных данных

$$g(r) = \frac{3}{10} (3\pi^2 \rho(r))^{5/3} + \frac{1}{72} |\nabla \rho(r)|^2 / \rho(r) + \frac{1}{6} \nabla^2 \rho(r)$$

(Д.А. Киржниц, ЖЭТФ, 1957,5, 64)

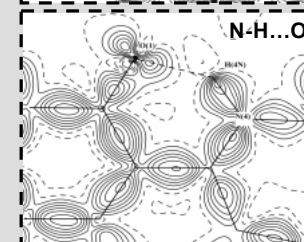
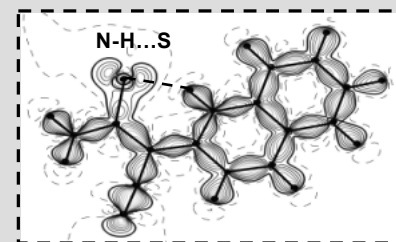
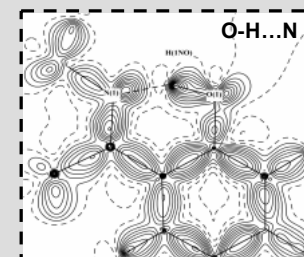
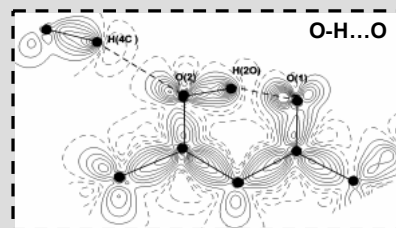
$$\frac{1}{4} \nabla^2 \rho(r) = 2g(r) + v(r) \Rightarrow$$

$$v(r) = -\frac{3}{5} (3\pi^2 \rho(r))^{5/3} - \frac{1}{36} |\nabla \rho(r)|^2 / \rho(r) - \frac{1}{12} \nabla^2 \rho(r)$$

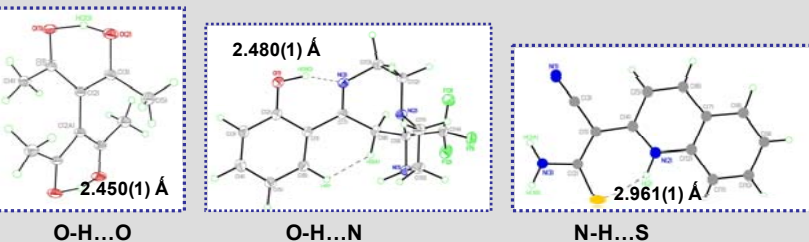
$$E(\text{контакта}) \approx -1/2v(r)$$

(C. Lecomte et al., Chem. Phys. Lett., 1998, 285, 170)

Распределение ДЭП в области прочных внутримолекулярных H-связей

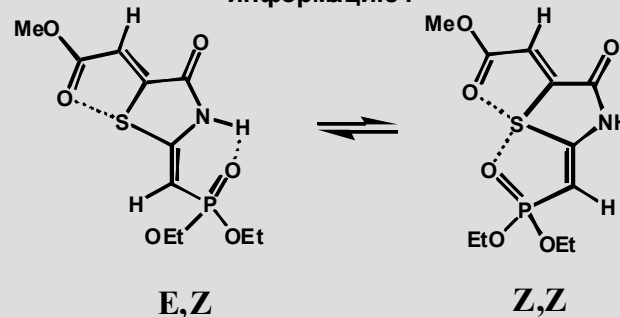


Энергия прочных внутри молекулярных Н-связей



| | $d, \text{Å}$ | $\rho(r) \text{ e } \text{Å}^{-3}$ | $\nabla^2\rho(r), \text{e } \text{Å}^{-5}$ | $E, \text{ккал/моль}$ |
|---------|---------------|------------------------------------|--|-----------------------|
| N-H...S | 2.961(1) | 0.23 | 2.05 | 8.9 |
| O-H...O | 2.507(1) | 0.53 | 1.40 | 27.3 |
| N-H...O | 2.524(1) | 0.36 | 3.50 | 17.3 |
| O-H...N | 2.480(1) | 0.51 | 8.13 | 33.4 |
| O-H...O | 2.450(1) | 0.52 | 8.34 | 33.8 |

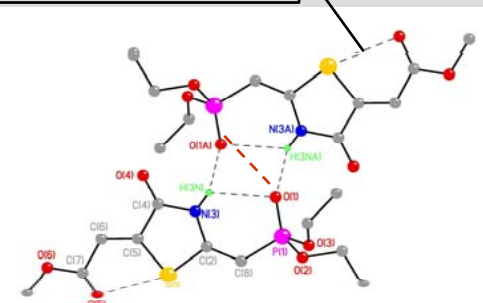
Насколько оценка энергии из $v(r)$ даёт адекватную информацию?



$$E(E,Z) - E(Z,Z) = -6.5 \text{ ккал/моль}$$

V3PW 91/6-31G**

S...O 2.795 Å / 4.26 ккал/моль



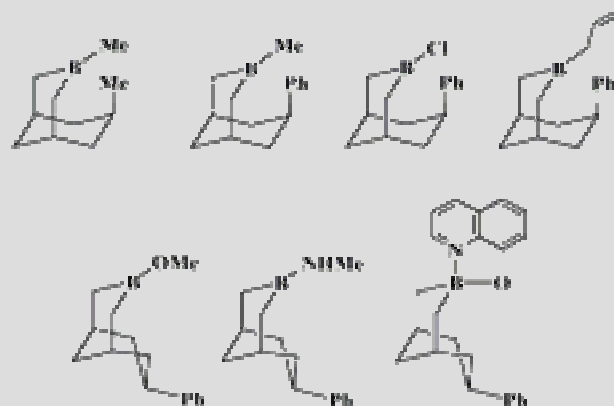
V3PW91/6-31G** (ZPE)
 $E(\text{dim}) - 2E(\text{mol}) = 6.40 \text{ ккал/моль}$
 $= 2(\text{N-H...O } 3.20 \text{ ккал/моль})$

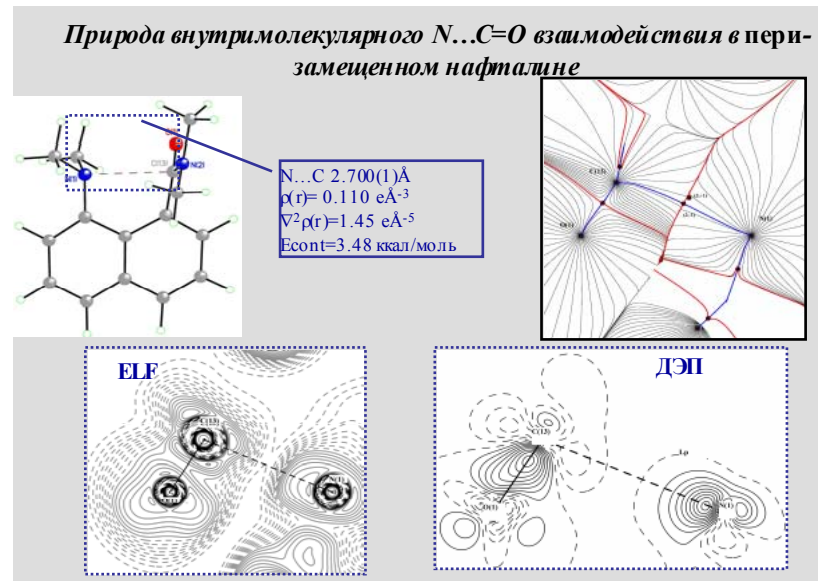
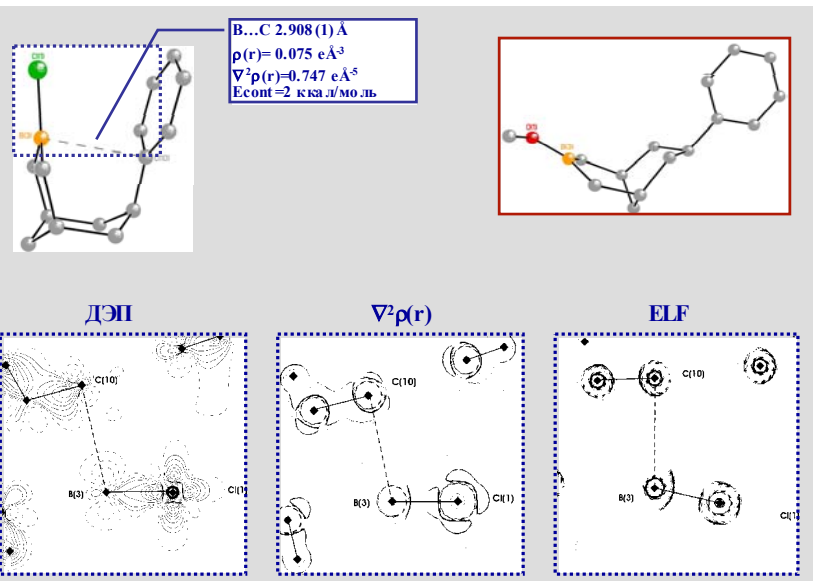
≈
 6.67 ккал/моль

| | Внутримолекулярная Н-связь N...O(Å) / E_{cont} (ккал/моль) | Межмолекулярная Н-связь N...O(Å) / E_{cont} (ккал/моль) |
|----------------|--|---|
| Изол. молекула | 2.745 / 8.26 | n/a |
| Димер | 2.940 / 3.26 | 2.887 / 6.23 |
| Кристалл | 2.951(1) | 2.877(3) |

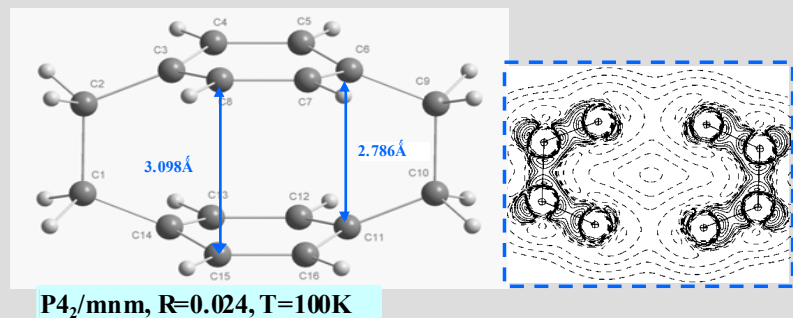
O...O 2.797Å / 2.93 ккал/моль

Роль В...л взаимодействий в стабилизации конформации кресло-кресло в 3-борабицикло [3.3.1]нонана

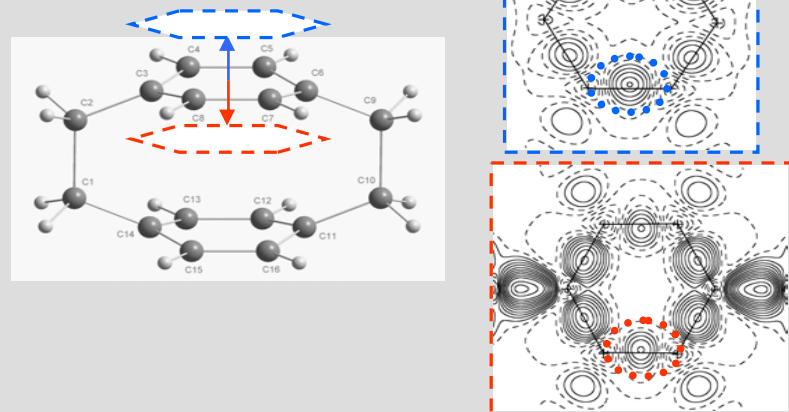




Есть ли взаимодействие между фенильными циклами в [2.2]парациклофане?

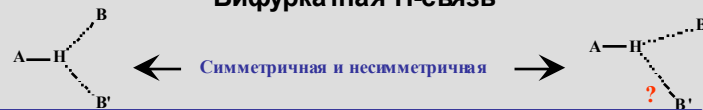


[2,2]-парациклофан : сечения ДЭП ±0.5 Å ниже и выше плоскостей колец



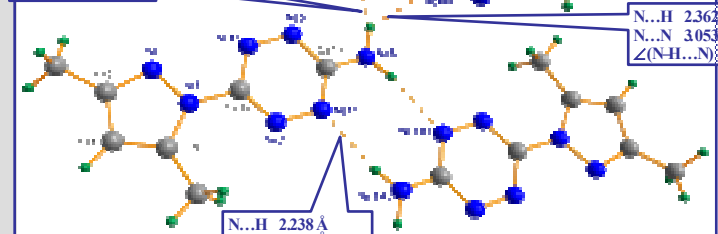
Межмолекулярные контакты

Бифуркатная Н-связь



3-амино-6-β,5-диметилтиразол-1-ил-1,2,3,4-тетразин

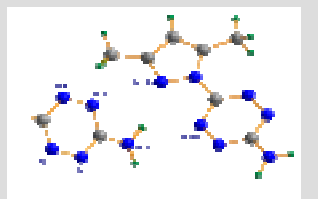
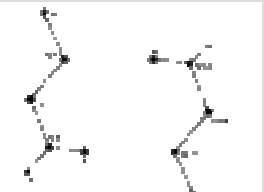
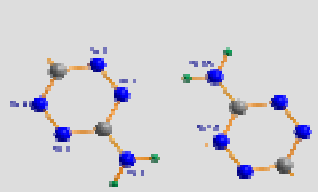
N...H 2.291 Å
N...N 3.234 Å
∠(N-H...N) 163.0 °



N...H 2.362 Å
N...N 3.053 Å
∠(N-H...N) 127.4 °

N...H 2.238 Å
N...N 3.139 Å
∠(N-H...N) 167.8 °

Распределение ДЭП в области центросимметричного Н-димера и бифуркатной Н-связи

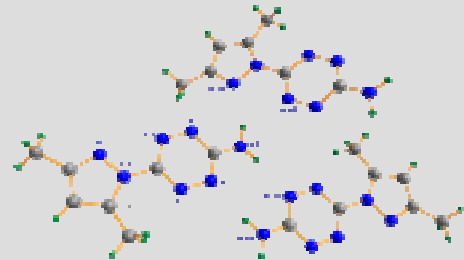


Топологические параметры $\rho(r)$ по данным рентгенодифракционного исследования и **V3LYP/6-311G**** расчета

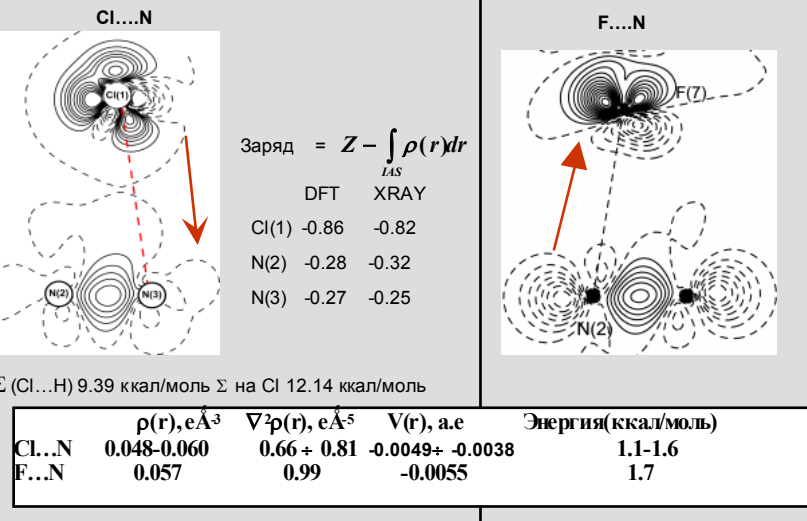
| | N...N A | H...N A | N-H...N, ° | $\rho(r)$, eÅ ⁻³ | $\nabla^2\rho(r)$, eÅ ⁻⁵ | h $\epsilon(r)$, a.e. | E, kcal/mole |
|---------------------|------------|------------|---------------|---------------------------------|---|---------------------------|-----------------|
| N(5)-H(2N5)...N(1A) | 3.139(1) | 2.15 | 167 | 0.13 | 0.62 | -0.0121 | 3.14 |
| N(5)-H(1N5)...N(4B) | 3.053(1) | 2.35 | 127 | 0.09 | 1.47 | 0.0187 | 3.05 |
| N(5)-H(1N5)...N(7B) | 3.234(1) | 2.26 | 163 | 0.13 | 0.91 | -0.0064 | 3.54 |
| | 3.125 | 2.21 | 168 | 0.17 | 1.58 | -0.0013 | 5.33 |

6.9 ккал/моль

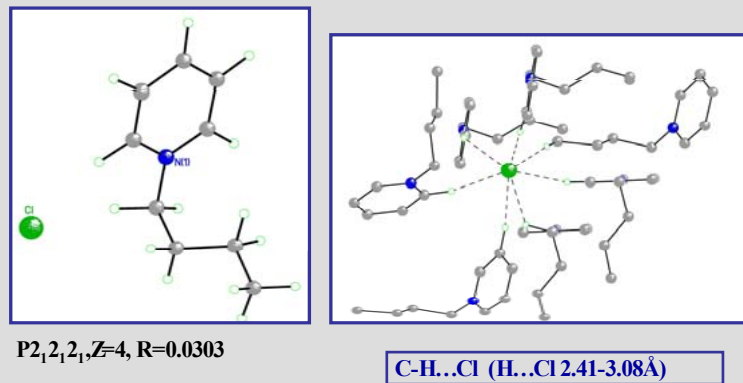
6.6 ккал/моль



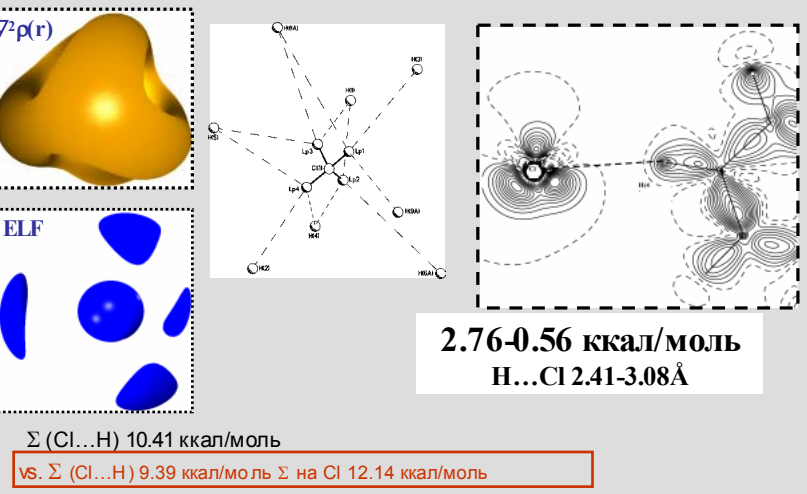
Взаимодействия галоген...π-система



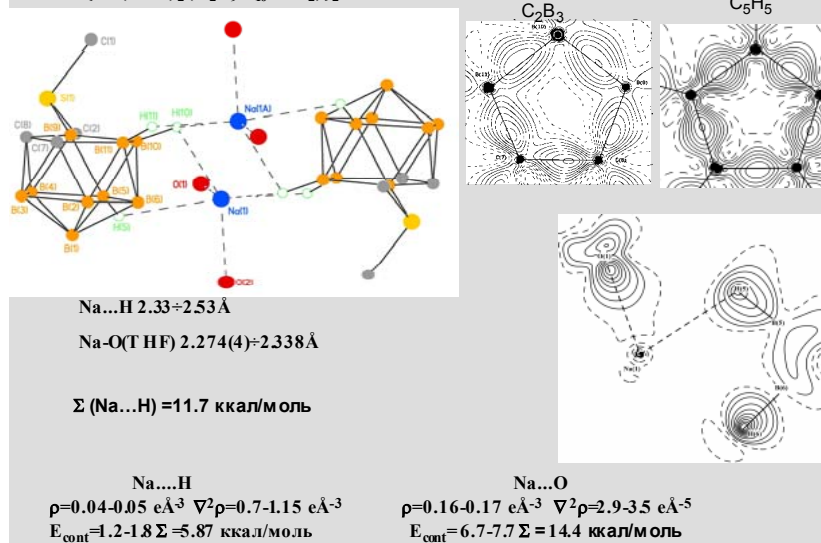
Энергия C-H...Cl взаимодействий в кристалле ионной жидкости (1-N-бутил пиридиний хлорида)



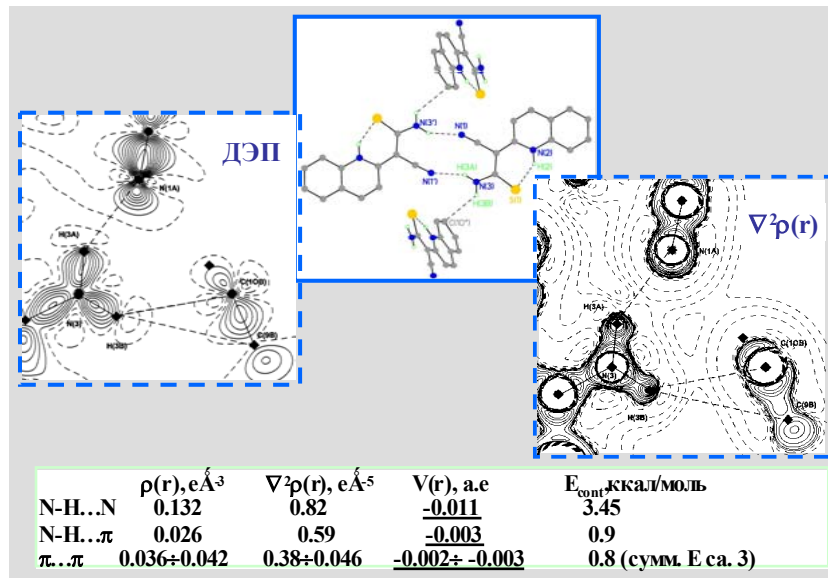
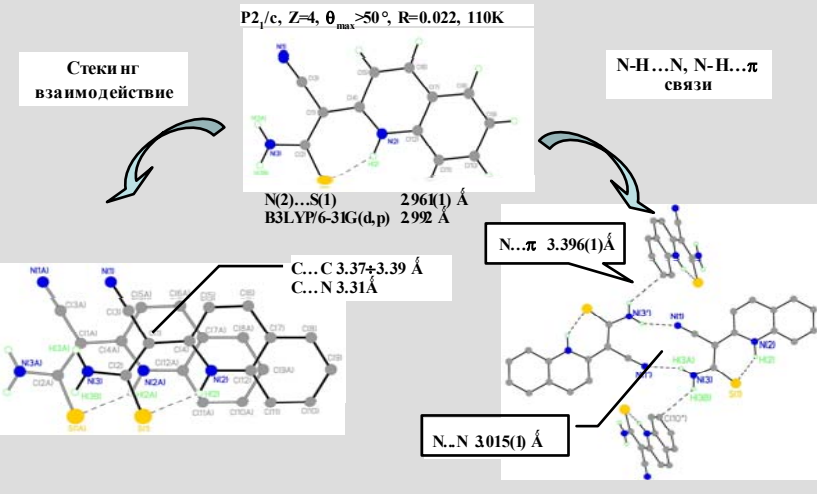
Cl- 4Lp!!!



{Na(THF)₂(C₂B₉H₁₀SM₂)₂}



Можем ли мы сравнивать энергию слабых межмолекулярных взаимодействий в кристалле?



Оценка энергии сублимации

Определение кинетической плотности энергии из рентгеноструктурных данных

$$g(r) = \frac{3}{10} (3\pi^2 \rho(r))^{2/3} + \frac{1}{72} [\nabla \rho(r)]^2 / \rho(r) + \frac{1}{6} \nabla^2 \rho(r)$$

(Д.А. Киржниц, ЖЭТФ, 1957,5, 64)

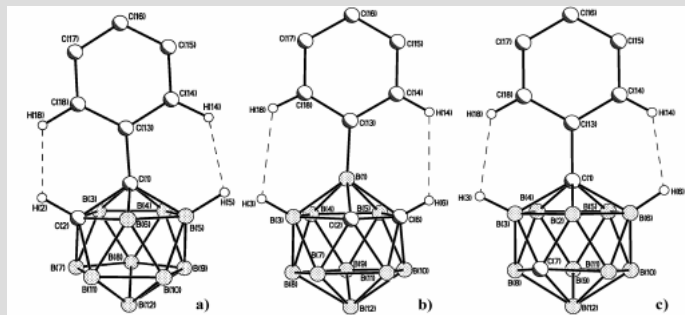
$E(\text{конт}) \approx -1/2 V(r)$ (С. Lecomte et al., Chem. Phys. Lett., 1998, 285, 170)

$$E_{lat} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n v_i(r) \approx H_{sub}$$

суммирование ведется по всем межмолекулярным контактам

N...N взаимодействия

Внутри- и межмолекулярные контакты в арилпроизводных карборанов



1-фенил-о-карборан
(1РОС)

3-фенил-о-карборан
(ЗРОС)

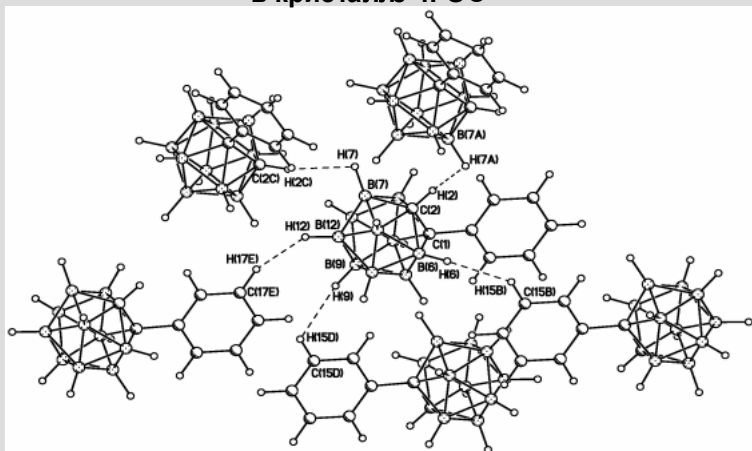
1-фенил-м-карборан
(1РМС)

P2₁/c, 2θ<98°, R=0.029

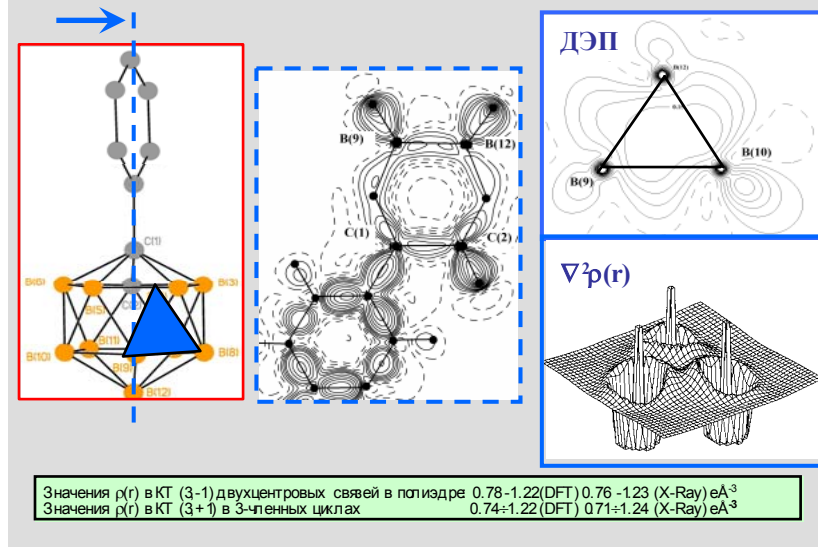
P2₁/c, 2θ<95°, R=0.028

P2₁/c, 2θ<100°, R=0.033

Межмолекулярные Н...Н взаимодействия в кристалле 1РОС



ср. C-H...H-B 2.35Å, ср B-H...H-B 2.51Å
ρ(r), eÅ⁻³ 0.021-0.041, E, ккал/моль 0.44-0.94



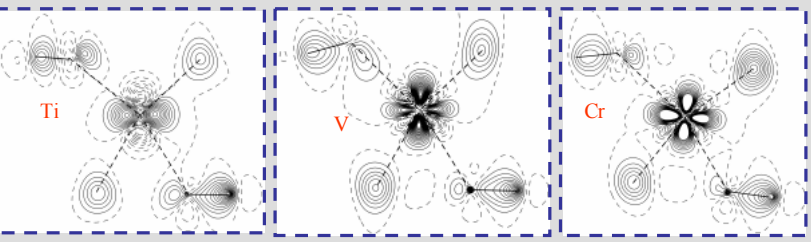
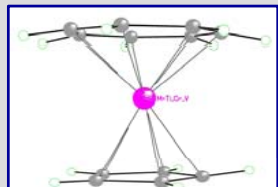
Значения ρ(r) в КТ (3-1) двухцентровых связей в полиэдре 0.78-1.22(DFT) 0.76-1.23 (X-Ray) eÅ⁻³
Значения ρ(r) в КТ (3+1) в 3-членных циклах 0.74±1.22(DFT) 0.71±1.24 (X-Ray) eÅ⁻³

Межмолекулярные взаимодействия Н...Н, ккал/моль

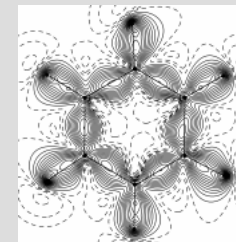
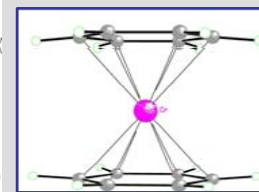
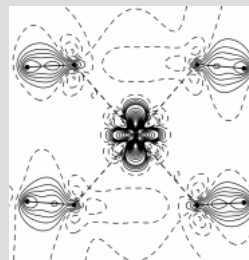
| Соединение | 1РОС | ЗРОС | 1РМС |
|----------------------------------|------|------|------|
| Число «соседей» | 11 | 12 | 12 |
| E _{lat} (X-ray) | 17.0 | 18.0 | 15.9 |
| E _{lat} (PW-DFT) (CPMD) | 16.4 | 20.6 | 16.9 |

Изоструктурный ряд смешанных $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)$ металлоценов

M= Ti e_2^4
 V $a_1e_2^4$
 Cr $a_1^2e_2^4$



Барьер вращения лиганда и энергия кристаллической решетки в $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$



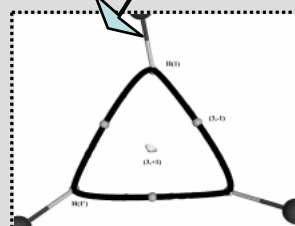
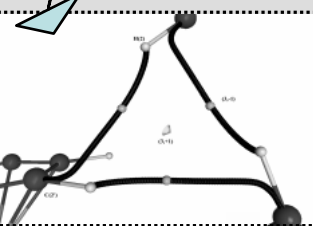
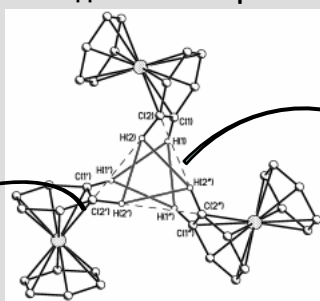
T=100K, R=0.0165

| | X-ray | NBO(DFT) |
|----|--------------|-----------|
| a1 | 1.62(1)/35% | 1.896/36% |
| e1 | 1.953(7)/42% | 2.412/45% |
| e2 | 1.112(7)/24% | 1.026/19% |

Межмолекулярные взаимодействия в кристалле $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$

H...C 2.80Å XRAY
 2.793Å PW-PBE

H...H 2.39Å XRAY
 2.33Å PW-PBE



$\rho(r)$ и $\nabla^2\rho(r)$ в КТ(3, -1) 0.035-0.039 eA^{-3} и 0.35-0.38 eA^{-5}

Энергия H...H и H...C контактов в 0.69 и 0.72 ккал/моль

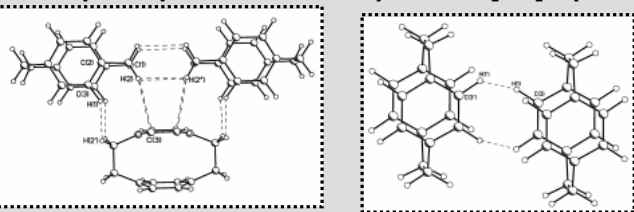
| | X-ray | PW-PBE | Анализ ADP* |
|-----------------|-------|--------|-------------|
| Барьер вращения | 8.45 | 8.0 | 7.5 |

* R.H. Jones et al., *Chem. Phys. Lett.*, 2000, v.319, 423.

| | X-ray | PW-PBE | Эксперимент* |
|------------------------------|-------|--------|--------------|
| E_{lat} , ккал/моль | 16.9 | 16.0 | 18.7 ± 1.51 |

* J.A. Connor, et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1973, v.69, 1218.

Энергия кристаллической решетки [2.2]парацикофана



XRD/PW-HCTH/120 (Å): H(1)...H(2') 2.30/2.27, H(2)...H(2') 2.60/2.52, H(2)...C(3') 3.058/3.221, H(1)...H(1') 2.74/2.66 Å.

$\rho(r)$ и $\nabla^2\rho(r)$ в КТ(3,-1) Н...Н и Н...С 0.015-0.034 еА⁻³ и 0.30-0.40 еА⁻⁵

Энергия контактов в 0.48-0.78 ккал/моль

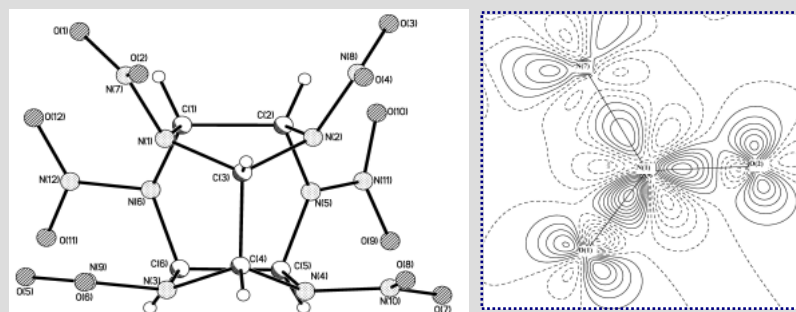


| | X-ray | PW-HCTH | Эксперимент* |
|-----------------------------|-------|---------|--------------|
| $E_{lat}, \text{ккал/моль}$ | 22.0 | 22.8 | 23.1 ± 1.0 |

* D.L. Rodgers, et al *J. Chem. Thermodyn.*, 1973, 5, 733.

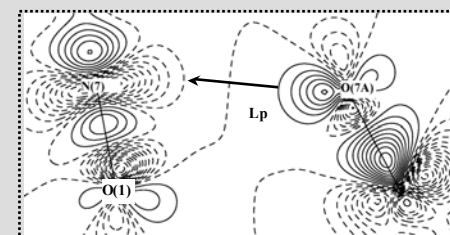
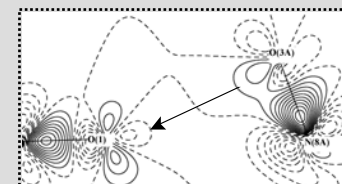
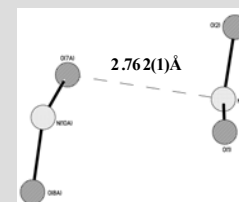
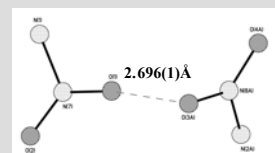
Контакты NO₂...NO₂

Межмолекулярные контакты и энергия кристаллической решетки в γ -полиморфе CL-20



110K, P2₁/n, 2 θ < 105°, R=0.0351, R=0.0261 (мультипольное уточ.)
 $D_{calc}=2.036 \text{ г/см}^{-3}$ (298K) $D_{calc}=2.076 \text{ г/см}^{-3}$ (110K)

Наиболее прочные контакты NO₂...NO₂-полиморфе CL-20



$\rho(r)$ в КТ(3,-1) $\text{NO}_2 \dots \text{NO}_2$ и $\text{NO}_2 \dots \text{H}$ 0.017-0.082 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ и

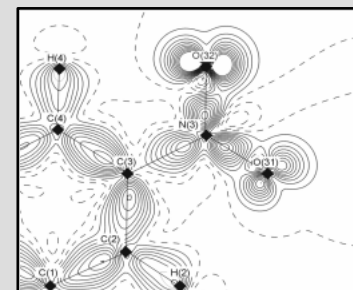
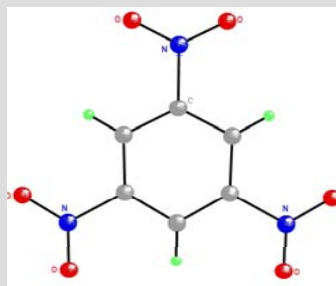
Энергия контактов в 0.40-2.85 ккал/моль

$\downarrow \Sigma$

| | X-ray | Инкрементная схема* |
|------------------------------|-------|---------------------|
| E_{lat} , ккал/моль | 34.2 | 31.2 ± 2.0 |

* В.О. Mitchell, et al *Acta. Cryst.*, 2003, B59, 676.

Энергия кристаллической решетки в 1,3,5-тринитробензоле



Pbca, Z=16, (Z'=2), R=0.02793

Две независимые молекулы!!!

1 независимая молекула

29.46 ккал/моль для (27 контактов, $V=200.72 \text{ \AA}^3$, суммарный заряд = $-0.32e$)

2 независимая молекула

26.76 ккал/моль для (30 контактов, $V=200.02 \text{ \AA}^3$, суммарный заряд = $0.32e$)

Перенос заряда!!!

| | X-ray | Энергия сублимации* |
|------------------------------|-------|---------------------|
| E_{lat} , ккал/моль | 28.1 | 25.6 ± 0.1 |