

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Южно-Уральский государственный университет  
(национальный исследовательский университет)»  
Институт естественных и точных наук  
Факультет «Химический»  
Кафедра «Теоретическая и прикладная химия»

**РАБОТА ПРОВЕРЕНА**

Рецензент, заведующий кафедрой  
квантовой химии РХТУ им. Менделеева,  
д.ф.-м.н., профессор  
\_\_\_\_\_/В.Г. Цирельсон /  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ**

Заведующий кафедрой,  
д.х.н., профессор  
\_\_\_\_\_/О.К.Шарутина /  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

**Электронные характеристики нитрогрупп, формирующих  
пниктогенные связи в органических кристаллах**

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА  
ЮУрГУ – 04.04.01. 2019. 086. ПЗ ВКР**

**Руководитель,** профессор  
кафедры  
ТиПХ, д.х.н., доцент  
\_\_\_\_\_/Е.В.Барташевич /  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

**Автор**  
студент группы ЕТ-241  
\_\_\_\_\_/С.А. Собалев /  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

**Нормоконтролер,** к.х.н., доцент  
\_\_\_\_\_/О.Н. Груба /  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

**Челябинск 2019**

## РЕФЕРАТ

Собалев С.А. Электронные характеристики нитрогрупп, формирующих пниктогенные связи в органических кристаллах – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-241, 2019. – 68 с., 27 ил., 8 табл., библиогр. список – 83 наим., 4 прил.

Нитрогруппы, пниктогенные связи, электростатический потенциал, электронная плотность,  $\pi$ -дырка, квантовое электронное давление.

Объектами исследования являются кристаллические структуры нитросоединений, содержащие межмолекулярные O...N' взаимодействия «идеализированного» типа – попадающие под определение пниктогенной связи, потому что электрофильный сайт предоставляет атом азота. Такие пниктогенные связи сравнивались с взаимодействиями соседних нитрогрупп типа «стэкинг», для которых было важно установить, выполняется ли для них необходимый критерий отнесения их к пниктогенным связям. Также была рассмотрена кристаллическая структура тринитрохлорметана, содержащая пниктогенную O...N' и галогенную связи O...Cl.

Цель работы – анализ электронных свойств нековалентных взаимодействий, сформированных атомом азота нитрогруппы для характеристики пниктогенных связей в условиях различных ориентаций соседних нитрогрупп в кристаллах органических нитросоединений.

Для достижения цели были решены следующие задачи:

– проведен литературный обзор по проблеме исследования и выполнен анализ базы данных CSD для поиска кристаллов нитросоединений с межмолекулярными O...N' взаимодействиями «идеализированного» типа и типа «стэкинг»;

– выполнена локализация равновесной геометрии 15 выбранных кристаллов и 12 изолированных молекул посредством квантово-химических расчетов методами B3LYP/6-31G(d,p);

– проведен расчет квантово-топологических характеристик электронной плотности для связей O...N', выполнен расчет функций электростатического потенциала и электронной плотности вдоль O...N' взаимодействий для анализируемых нитросоединений для проверки выполняемости электронного критерия, основанного на диспозиции минимумов электростатического потенциала и электронной плотности;

– выполнен расчет и анализ функций квантового электронного давления (QEP) и показателя концентрации квантового давления (IQPF) в кристалле тринитрохлорметана (RUBSUD) при внешнем гидростатическом сжатии 1, 3, 5, 7.5 и 10 ГПа.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1 Применение нитросоединений .....	9
1.2 Понятие пниктогенной связи и ее современные описания .....	9
1.3 Молекулярный электростатический потенциал в описании электрофильных сайтов связанных атомов.....	11
1.4 Квантовая Теория Атомов в Молекулах в описании свойств химических связей.....	13
1.5 Электронный критерий нековалентных взаимодействий .....	15
1.6 Показатель концентрации электронной плотности .....	17
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	20
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	
3.1 Анализ базы данных кристаллических структур .....	26
3.2 Анализ функций лапласиана электронной плотности, электростатического потенциала и электронной плотности вдоль линии связи O...N' .....	33
3.3 Сравнительный анализ электронных функций вдоль связей в кристалле и изолированных молекулах .....	38
3.4 Анализ функций квантового электронного давления и показателя концентрации квантового давления и их сравнение в случаях галогенной и пниктогенной связи.....	40
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	49
ABSTRACT .....	55
ПРИЛОЖЕНИЯ .....	56
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	56
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	58
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	60
ПРИЛОЖЕНИЕ Г .....	65

## ВВЕДЕНИЕ

Специфические нековалентные взаимодействия в кристаллах играют важную роль при формировании физико-химических свойств вещества и их изучение важно в задачах разработки полезных свойств материалов. В настоящее время успешно формируется новая систематизация нековалентных взаимодействий по принципу участия в них атомов 14–17 групп Таблицы Менделеева, предоставляющих свой электрофильный сайт для участия в нековалентном связывании с выраженной электростатической компонентой [1, 2]. Такая систематизация позволяет выделять в отдельные группы галогенные [3], халькогенные, пниктогенные, тетрельные, и т.д. связи. Интерес к пниктогенным связям в кристаллах, формируемым атомом азота нитрогруппы непосредственно обусловлен возможностью взглянуть с позиций данной систематизации на роль этих нековалентных взаимодействий в формировании свойств высокоэнергетических материалов.

Если определить пниктогенную связь по аналогии с принятыми IUPAC формулировками галогенной [3] и халькогенной связи, то получим следующее: это направленное нековалентное взаимодействие электростатического характера, при котором электрофильный сайт ковалентно связанного атома подгруппы азота взаимодействует с нуклеофильным фрагментом в молекулярной системе.

Можно констатировать, что на сегодняшний день большинство встречающихся примеров описания электронных свойств пниктогенных связей выполнены для молекулярных комплексов или изолированных молекул. Тем не менее, некоторые пниктогенные связи, например, формируемые нитрогруппами, наблюдаются именно в молекулярных кристаллах. Поэтому анализ электронных свойств пниктогенных связей в кристаллах и выявление их признаков остается актуальной задачей. Целью данного исследования выступил анализ электронных свойств нековалентных взаимодействий, сформированных атомом азота нитрогруппы для характеристики пниктогенных связей в условиях различных ориентаций соседних нитрогрупп в кристаллах органических нитросоединений.

В качестве объектов были выбраны кристаллические структуры нитросоединений, содержащие межмолекулярные O...N' взаимодействия «идеализированного» типа – попадающие под определение пниктогенной связи, потому что электрофильный сайт предоставляет атом азота. Такие пниктогенные связи сравнивались с взаимодействиями соседних нитрогрупп типа «стэкинг», для которых было важно установить, выполняется ли для них необходимый критерий отнесения их к пниктогенным связям. Также была рассмотрена кристаллическая структура тринитрохлорметана, содержащая пниктогенную O...N' и галогенную связи O...Cl.

В качестве исследуемых функций, для которых проводились вычисления в кристаллическом приближении, были выбраны электростатический потенциал  $\varphi(r)$  и электронная плотность  $\rho(r)$ , лапласиан электронной плотности  $\nabla^2\rho(r)$ , функция локализации электронов ELF(r), квантовое электронное давление QEP(r), показатель концентрации электронного давления IQPF(r). Проведено сравнение

анизотропии функций на основе электронной плотности в направлении образования пниктогенной связи в кристаллах и в изолированных молекулах.

Результаты работы были доложены на XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 8–12 апреля 2019 года, МГУ имени М.В. Ломоносова.

# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Применение нитросоединений

Нитросоединения – органические соединения типа  $RNO_2$ , которые содержат в молекуле одну или несколько нитрогрупп ( $-NO_2$ )

Наибольшее практическое значение приобрели ароматические нитросоединения по причине легкости их получения и доступности сырья для их изготовления. Ароматические нитросоединения характеризуются значительной физической и химической стойкостью при большой силе взрыва, что делает их весьма пригодными для применения в качестве взрывчатых веществ для снаряжения боеприпасов и других целей. Кроме того, они служат и для изготовления промежуточных продуктов в фабрикации красителей. Нитросоединения жирного ряда характеризуются пониженной химической и физической стойкостью (она значительно ниже, чем у ароматических соединений); вместе с тем они не находят применения для изготовления красителей [4].

Ароматические моонитросоединения применяются в ограниченных количествах в качестве примесей ко взрывчатым тринитросоединениям. Нитробензол применялся раньше в значительных количествах в смесях типа рекарок или белого пороха Винера. Моонитросоединения не обладают взрывчатыми свойствами и должны рассматриваться как легко сгорающие примеси в смесях с окислителями. Горючесть моонитросоединений может быть повышена введением сульфогруппы [4].

Значительные количества моонитросоединений (нитробензол, о- и р-нитротолуол, изомеры хлорнитробензола и т.п.) производятся для изготовления полупродуктов анилокрасочного производства.

Динитросоединения обладают взрывчатыми свойствами, однако их восприимчивость к детонации мала, вследствие чего они требуют сильного детонатора. Это твердые вещества; они применяются в значительных количествах во взрывчатых смесях.

И только у тринитросоединений, в которых в одном бензольном ядре содержится три нитрогруппы, взрывчатые свойства столь ясно выражены, что они могут применяться непосредственно в качестве взрывчатых веществ [4].

## 1.2 Понятие пниктогенной связи и ее современные описания

В настоящее время успешно формируется новая систематизация нековалентных взаимодействий по принципу участия в них атомов из одной подгруппы Таблицы Менделеева, предоставляющих свой электрофильный сайт для участия в нековалентном связывании с выраженной электростатической компонентой [1, 2]. Такая систематизация позволяет выделять в отдельные группы галогенные [3], халькогенные, пниктогенные, тетрельные, триельные и т.д. связи. Интерес к пниктогенным связям в кристаллах, формируемым атомом

азота нитрогруппы непосредственно связан с возможностью взглянуть с позиций новой систематизации на роль этих нековалентных взаимодействий в формировании свойств высокоэнергетических материалов.

Если определить пниктогенную связь по аналогии с принятыми IUPAC формулировками галогенной [3] и халькогенной связи, то получим следующее: это направленное нековалентное взаимодействие электростатического характера, при котором электрофильный сайт ковалентно связанного атома подгруппы азота (15 группа Периодической Таблицы Менделеева) взаимодействует с нуклеофильным фрагментом в молекулярной системе. Среди методов исследования  $\pi$ -дырок и пниктогенных связей интенсивно используются NBO [5], QTAIM [6], анализ экстремумов электростатического потенциала [7], построенного на изоповерхности электронной плотности, функция локализации электронов ELF [8, 9], показатель смещения электронной плотности EDS [10].

Среди исследований пниктогенных связей можно выделить такие, в которых основное внимание уделяется  $\sigma$ -дыркам, формируемым элементами 15 группы на продолжении их ковалентных связей. К таким относятся исследования группы Санчеза внутримолекулярных пниктогенных связей в производных нафталина [11–13]. Среди важных выводов по их работам можно отметить экспоненциальные корреляции между межатомным расстоянием, электронной плотности в критической точке связи (BCP), энергией возмущения второго порядка, полученной анализом NBO. Важно отметить, что несмотря на отсутствие BCP между взаимодействующими атомами в нескольких соединениях, графики NCI (Non-Covalent Interaction) показали, что в большинстве этих случаев на границе обоих атомов присутствуют области слабой привлекательности взаимодействия, что указывает на то, что отсутствие BCP не подразумевает отсутствие взаимодействия. Также можно отметить работы группы Фанфика [14, 15] и их исследования комплексов пиразина и  $PnX_5$ , где  $Pn = P, As, Sb$  и  $X = F, Cl, Br$ , а также кристаллов фосфоборанов. Среди результатов можно выделить большой вклад электростатического взаимодействия в разложении энергии взаимодействия, высокую силу пниктогенных связей B–P, которые доминировали в кристаллической упаковке. Длина связи была значительно ниже  $\sum r_{vdw}$ , а значение  $\Delta E$  превышало  $-10$  ккал моль<sup>-1</sup>. В исследовании 2015 года [16] авторы представили экспериментальные доказательства нековалентного взаимодействия P...O в аддуктах  $PCl_3 \cdot CH_3OH$  с использованием инфракрасной спектроскопии с матричной изоляцией. Расчеты показали, что аддукт с P-связью будет более стабильным, чем аддукт с H-связью. Об образовании P-связанного аддукта свидетельствовали красное смещение в режиме растяжения P–Cl субмолекулы  $PCl_3$  и красное смещение в режимах растяжения O–C и O–H подмолекулы  $CH_3OH$ . Анализ AIM показал, что оба аддукта стабилизируются слабыми взаимодействиями. Более высокое значение электронной плотности ( $\rho(r_{bcp})$ ) и лапласиана электронной плотности ( $\nabla^2 \rho(r_{bcp})$ ) в критических точках связи (BCP) в аддукте с P-связью по сравнению с аддуктом с H-связью показало, что взаимодействие P...O сильнее, чем обычное взаимодействие H-связи. Анализ NBO показал, что гиперконъюгативное взаимодействие сильнее в аддукте с P-

связью, чем в аддукте с Н-связью. В статье 2017 года [17] авторами сделан вывод, что очень высокая электроотрицательность фтора играет важную роль в обеспечении того, чтобы фторированные элементы 15 группы действовали как очень эффективные фрагменты доноров пниктогенной связи. Кроме того, фтор способен повышать электрофильность всех пяти элементов 15 группы до такой степени, что образование пниктогенной связи становится определяющим фактором структуры решетки.

Кроме вышеперечисленных исследований, также важно выделить работы, в которых внимание акцентируется на  $\pi$ -дырке. Среди исследований нековалентных взаимодействий, обусловленных  $\pi$ -дырками, можно отметить группу Баузы и их работы, посвященные исследованию пниктогенных связей N...O в нитросоединениях и нитратах [18–21]. В своих работах они отмечали относительную прочность и направленность взаимодействий, а также их энергетическую выгоду и структурообразующую роль в упаковке кристалла. Стоит отметить регулярно наблюдаемое смещение  $\pi$ -дырки к центру ковалентной связи C–N от атома азота нитрогруппы. В работе Трухильо [22], посвященной гомодимерам  $XNO_2$ , где  $X = F, Cl, I, Br$ , указывается на экспоненциальную зависимость значений лапласиана в ВСП электронной плотности от длины связей X...N. Также можно отметить работы [23–24], посвященные O...N связям в кристаллах нитросоединений при повышенных температурах и давлении. Ими был зафиксирован фазовый переход 4-амино-4'-нитробифенила при давлении свыше 1 ГПа, а также наблюдение того, что взаимодействия  $NO_2...NO_2$  могут быть менее отталкивающими, чем  $NH_2...NO_2$ , на что указывает хорошая сжимаемость таких нековалентных связей при высоком давлении. В исследовании Вана [25] рассматриваются трехчленные циклы  $Z_3X_3$  ( $X = H, F, Cl, Z = P, As$ ), в которых обнаруживаются  $\pi$ -дырки и описываются их комплексы с HCN. Авторы приводят корреляцию энергии взаимодействия в соответствующих комплексах с максимальными значениями электростатического потенциала в области  $\pi$ -дырки. Показано, что на значение энергии взаимодействия влияет атомный радиуса пниктогена и электроотрицательность атома галогена.

Можно констатировать, что на сегодняшний день большинство встречающихся примеров описания электронных свойств пниктогенных связей выполнены для молекулярных комплексов или изолированных молекул. Тем не менее, некоторые пниктогенные связи, например, формируемые нитрогруппами, наблюдаются именно в молекулярных кристаллах. Поэтому анализ электронных свойств пниктогенных связей в кристаллах и выявление их признаков остается актуальной задачей.

### **1.3 Молекулярный электростатический потенциал в описании электрофильных сайтов связанных атомов**

Электростатический потенциал – это реальное наблюдаемое физическое свойство, которое может быть определено либо экспериментально с помощью дифракционных методов [26–27], либо вычислительным методом. Функция



электростатического потенциала измеряет электростатическое взаимодействие между единичным точечным зарядом, помещенным в  $r$ , и представляющей интерес системой.

Рассмотрим точечный заряд  $Q_1$ , расположенный в  $r_1$ . Он создает электростатический потенциал в окружающем пространстве, значение которого в местоположении  $r$  равно  $Q_1/|r - r_1|$ . Значение этого потенциала означает, что если второй точечный заряд  $Q_2$  подвести к точке  $r$ , то энергия взаимодействия между двумя зарядами будет  $\Delta E = Q_1 Q_2 / |r - r_1|$ . Если два заряда имеют один и тот же знак, то  $\Delta E > 0$  и взаимодействие неблагоприятно; если знаки разные, то  $\Delta E < 0$  и взаимодействие благоприятное (привлекательное).

Молекула может рассматриваться как совокупность точечных зарядов, ядер и электронов. Электростатический потенциал  $V(r)$ , который молекула производит в любой точке  $r$ , является просто суммой их индивидуальных вкладов. Поскольку положение электронов не может быть определено, это требует интегрирования по средней электронной плотности молекулы  $\rho(r)$ .  $V(r)$  строго определяется уравнением (1), в котором  $Z_A$  является зарядом ядра  $A$ , расположенного в  $r_A$ :

$$V(r) = \sum_A \frac{z_A}{|r_A - r|} - \int \frac{\rho(r') dr'}{|r' - r|}. \quad (1)$$

Электростатический потенциал показывает, как определенные области молекулы будут взаимодействовать с внешними зарядами; например, области, в которых  $V(r)$  является положительным (отрицательным), будут благоприятно (неблагоприятно) взаимодействовать с отрицательными сайтами. В контексте нековалентных взаимодействий  $V(r)$  обычно вычисляется на молекулярной поверхности, определенной, согласно Бэйдеру [28], в контуре электронной плотности 0,001 ат.ед.. Потенциал на этой поверхности обозначается как  $V_S(r)$ , а его наиболее положительные и отрицательные значения (которых может быть несколько) как  $V_{S,max}$  и  $V_{S,min}$  [29].

Следует подчеркнуть, что, как показано в уравнении (1), молекулярный электростатический потенциал отражает как положительный вклад ядер, так и отрицательный вклад электронов. Иногда делается предположение, что «богатые электронами» области будут иметь отрицательные значения  $V(r)$ , а «бедные электронами» области будут иметь положительные значения  $V(r)$ . Это не обязательный случай; электростатический потенциал не просто следует электронной плотности [30–34]. Ядра должны быть также приняты во внимание.

Большинство нековалентных связей (включая водородные связи) можно объяснить с помощью  $\sigma$ - и  $\pi$ -дырок [35–38].  $\sigma$ -Дырка – это область с более высоким электростатическим потенциалом на внешней стороне ковалентно-связанного атома, на продолжении связи.  $\pi$ -Дырка также является областью с более высоким электростатическим потенциалом, но она расположена выше и ниже плоской части молекулы. Эти области имеют низкую электронную плотность и отражают анизотропии ковалентно связанных атомов [39–40], а также они часто (но не всегда) вызывают повышенные значения

электростатического потенциала. За счет этого молекула может привлекательно взаимодействовать с отрицательными сайтами, такими как неподеленные пары,  $\pi$ -электроны и анионы [41–43].

Каждый из терминов « $\sigma$ -дырка» и « $\pi$ -дырка» включает в себя большую группу взаимодействий, которые в основном похожи, хотя и включают различные группы периодической таблицы. Различие между этими группами заключается в направленности. Взаимодействия, возникающие в результате  $\sigma$ -дырок, обычно приблизительно линейные и расположены вдоль продолжений связей, которые привели к  $\sigma$ -дыркам. Взаимодействия за счет  $\pi$ -дырок приблизительно перпендикулярны плоскостным молекулярным областям, которые образовали  $\pi$ -дырки. Водородная связь вписывается в категорию  $\sigma$ -дырок [44–45]; она аналогична одновалентным галогенным связям [46].

В настоящее время наблюдается растущая тенденция выходить за пределы  $\sigma$ - и  $\pi$ -дырок при классификации нековалентных взаимодействий и использовать разные обозначения для каждой группы Периодической таблицы [47]: галогенные (группа 17), халькогенные (группа 16), пниктогенные (группа 15), тетрельные (группа 14) и триельные (группа 13). Однако данные определения идентифицируют группу, но не показывают объединяющее сходство всех взаимодействий за счет  $\sigma$ - или  $\pi$ -дырки.

#### **1.4 Квантовая теория атомов в молекулах в описании свойств химических связей**

Квантовая теория атомов в молекулах (QТАИМ) представляет собой модель молекулярных конденсированных электронных систем (например, кристаллы), в которых основные объекты молекулярной структуры – атомы и связи – являются естественными выражениями наблюдаемой функции распределения электронной плотности системы. Распределение электронной плотности молекулы представляет собой распределение вероятностей, которое описывает усредненный способ, с помощью которого электронный заряд распределяется по реальному пространству в поле притяжения, создаваемое ядрами. Согласно квантовой теории, молекулярная структура определяется стационарными точками электронной плотности вместе с траекториями градиента электронной плотности, которые возникают и заканчиваются в этих точках.

QТАИМ восстанавливает основные операционные концепции гипотезы молекулярной структуры – функциональной группировки атомов с аддитивным и характерным набором свойств, а также определение связей, которые связывают атомы и придают структуру. QТАИМ определяет химическую связь и структуру химической системы на основе топологии электронной плотности. В дополнение к связыванию, АИМ позволяет вычислять определенные физические свойства для каждого атома путем разделения пространства на атомные объемы, содержащие ровно одно ядро, которое действует как локальный аттрактор электронной плотности. В QТАИМ атом определяется как открытая система, которая может разделять энергию и электронную плотность, которая локализована в трехмерном

пространстве. Математическое исследование этих особенностей обычно упоминается в литературе как топология плотности заряда.

Квантовая теория атомов в молекулах основывается на том факте, что доминирующим топологическим свойством подавляющего большинства распределений электронной плотности является наличие сильных максимумов, возникающих исключительно на ядрах, некоторые пары которых связаны друг с другом областями повышенных значений электронной плотности. С точки зрения градиентного векторного поля распределения электронной плотности это соответствует полному неперекрывающемуся разделению молекулы на трехмерные бассейны (атомы), которые связаны друг с другом общими двумерными сепаратрисами (межатомными поверхностями). Внутри каждой межатомной поверхности плотность электронов является максимальной в соответствующей межъядерной седловой точке, которая также лежит в минимуме экстремума между соответствующей парой ядер, причем экстремум определяется парой градиентных траекторий (пути связи), возникающих в седловой точке и заканчивающаяся на ядрах. Поскольку атомы QTAIM всегда ограничены поверхностями, имеющими нулевой поток в поле вектора градиента электронной плотности, они обладают некоторыми уникальными квантово-механическими свойствами по сравнению с другими определениями подсистем, включая уникальную электронную кинетическую энергию, удовлетворяющую теореме электронного вириала, аналогичной молекулярной электронная вириальная теорема и некоторые интересные вариационные свойства [48–51].

Теория молекулярной структуры, определяемая градиентом векторного поля плотности заряда  $\rho$ , определяет совокупность атомных взаимодействий, присутствующих в молекуле. Определенные таким образом взаимодействия характеризуются в терминах свойств лапласиана плотности заряда  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  (формула (2)):

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

Скалярное поле сосредоточено в тех областях пространства, где его лапласиан отрицателен, и истощено в тех, где оно положительно. Выражение, полученное из тензора квантово-механических напряжений, связывает знак лапласиана  $\rho$  с относительными величинами локальных вкладов плотностей потенциальной и кинетической энергии в их средние значения теоремы вириала. Получая карту областей, в которых  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ , областей, где сосредоточен электронный заряд, можно получить карту областей, где плотность потенциальной энергии вносит свой доминирующий вклад в энергию системы.

Атомные взаимодействия делятся на два широких общих класса: замкнутые и общие взаимодействия, каждый из которых характеризуется определенным набором механических свойств. Взаимодействия, возникающие в результате разделения плотности заряда между атомами, ковалентными и полярными связями, вызваны сокращением плотности заряда к линии взаимодействия,

связывающей ядра. Кривизны  $\rho$ , перпендикулярные линии взаимодействия, являются доминирующими, электронный заряд сосредоточен в межъядерной области, а  $\nabla^2\rho < 0$ . Эти взаимодействия характеризуются большим отрицательным значением потенциальной энергии в межъядерной области. Взаимодействия между атомами с замкнутой оболочкой, обнаруженные в отталкивающих состояниях благородных газов, в ионных связях, в водородных связях и в ван-дер-ваальсовых молекулах, регулируются сжатием плотности заряда к каждому из взаимодействующих ядер. Таким образом, в этих взаимодействиях доминирует параллельная кривизна  $\rho$ , электронный заряд истощается на межатомной поверхности и  $\nabla^2\rho > 0$ . Механика характеризуется сравнительно большим значением кинетической энергии, особенно компонента, параллельного взаимодействию линия. В взаимодействиях с замкнутой оболочкой области доминирующих вкладов потенциальной энергии локализованы отдельно в границах каждого из взаимодействующих атомов или молекул. В общих взаимодействиях область с низкой потенциальной энергией является смежной бассейном обоих взаимодействующих атомов.

Таким образом, свойства лапласиана электронного заряда дают единый взгляд на атомные взаимодействия, который включает в себя понимание, которое дают как теоремы Геллмана-Фейнмана, так и вириальные [52].

### 1.5 Электронный критерий нековалентных взаимодействий

В рамках QTAIM [6], которая дает нам наиболее полезную методологию для описания химических связей в молекулах и кристаллах, условие нулевого потока  $\nabla\rho(\mathbf{r})\mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0$  вектора градиента электронной плотности определяет границы химически связанных атомов (ED-бассейнов), где  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  – единичный вектор, нормальный к поверхности атомного бассейна по электронной плотности. Условие нулевого потока  $\nabla\varphi(\mathbf{r})\mathbf{m}(\mathbf{r}) = 0$ , где  $\varphi(\mathbf{r})$  – электростатический потенциал, а  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$  – единичный вектор, нормальный к поверхности атомного бассейна в электростатическом потенциале, описывает электрически нейтральный ограниченные атомные фрагменты (бассейны ESP) во всей системе. Исследование топологии электростатического потенциала в молекулах было начато в 1990 году [53]. Цирельсон [54] идентифицировал поверхность с нулевым потоком в электростатическом потенциале в твердых телах, используя экспериментальную плотность заряда.

Общее наблюдение для нековалентных взаимодействий с зарядовой поддержкой таково: границы бассейнов ED не совпадают с границами бассейнов ESP. Это означает, что электроны, формально принадлежащие одному атому, притягиваются к ядру другого. Это эффективный способ определить, какой атом в паре является акцептором электронов и, соответственно, донором электрофильного сайта. Эта методология позволила идентифицировать йодогалогенные связи в полийодидных кристаллах [55].

Предлагаемый электронный критерий категоризации, где электрофильный сайт определяет тип и название связи, может быть сформулирован следующим образом: *минимум электростатического потенциала ( $ESP_{min}$ ) всегда расположен на стороне атома, донора электронов; минимум электронной плотности ( $ED_{min}$ ) расположен ближе к атому, который предоставляет электрофильный сайт для связи* (рисунок 1.1).

Подобный подход ранее успешно использовался для водородных связей [56], и сравнения атомных бассейнов по электронной плотности и электростатическому потенциалу применялись в некоторых работах [57–58]. Утверждалось, что центральная область между поверхностями с нулевым потоком в электронной плотности и электростатическом потенциале связана с электростатическим взаимодействием между донором электронов и атомами акцептора. Когда эти две границы бассейна значительно не совпадают, мы ясно видим, что часть электронной плотности одного атома электростатически притягивается к ядру соседнего атома. Это однозначно определяет, какой атом действует в качестве акцептора электронов, и обеспечивает его электрофильным участком для связи. Это особенно важно для категоризации галогенных и халькогенных связей и других нековалентных взаимодействий, включающих элементы группы 14–16.

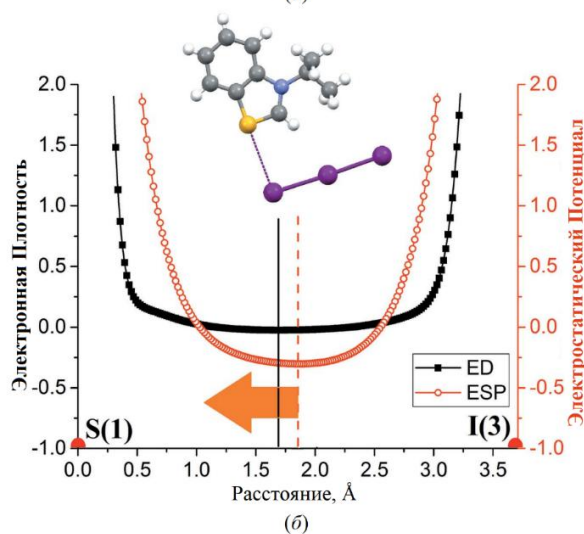
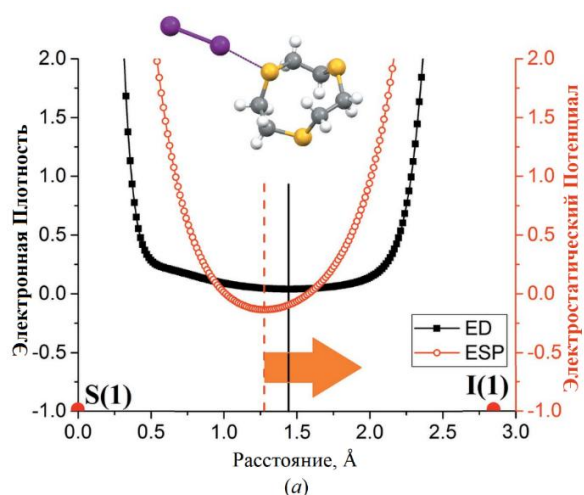


Рисунок 1.1 – Диспозиция минимумов электронной плотности (ED) и электростатического потенциала (ESP) вдоль S...I взаимодействий для типичного случая а) галогенной связи (YEWPAR) и б) халькогенной связи (HOWLUA)

### 1.6 Показатель концентрации электронной плотности

В рамках теории функционала плотности (DFT) [59] квантовое электронное напряжение делится на кинетическую форму Кона-Шэма,  $\sigma_{ij}^S(r)$  и обменную корреляцию  $\sigma_{ij}^{xc}(r)$  (формула (3)):

$$\sigma_{ij}(r) = \sigma_{ij}^S(r) + \sigma_{ij}^{xc}(r). \quad (3)$$

Для определения кинетической части тензора квантового напряжения авторы принимают минимальную геометрическую связь электронов с деформациями [60], которая возникает из описания квантовой динамики в локальных неинерциальных системах отсчета [61]. Это определение допускает четкую физическую интерпретацию локального напряжения с точки зрения реакции внутренней энергии на локальную деформацию малых элементов электронной жидкости. Явно тензор кинетического напряжения читается как (формула (4)):

$$\sigma_{ij}^S(r) = - \left\{ \frac{1}{2} \sum_{l\sigma} \left[ \frac{\partial \psi_{l\sigma}^*(r)}{\partial r_i} \frac{\partial \psi_{l\sigma}(r)}{\partial r_j} + \frac{\partial \psi_{l\sigma}^*(r)}{\partial r_j} \frac{\partial \psi_{l\sigma}(r)}{\partial r_i} \right] - \frac{1}{4} \delta_{ij} \nabla^2 \rho(r) \right\}, \quad i, j = x, y, z, \quad (4)$$

где  $\psi_{l\sigma}^*(r)$  – спиновые орбитали Кона-Шэма,  
 $\rho(r)$  – электронная плотность.

Обменно-корреляционная часть тензора квантовых напряжений  $\sigma_{ij}^S(r)$  в обобщенных градиентных приближениях DFT имеет вид [59] (формула (5)):

$$\sigma_{ij}^{xc}(r) = -\delta[\rho(r)v_{xc}(r) - e_{xc}(r)] - \frac{\frac{\partial \rho(r)}{\partial r_i} \frac{\partial \rho(r)}{\partial r_j}}{2k_F \rho(r) |\nabla \rho(r)|} \frac{\partial e_{xc}(r)}{\partial s}, \quad (5)$$

где  $v_{xc}(r)$  – обменно-корреляционный потенциал электронов,  
 $s(r) = |\nabla \rho(r)|/2k_F(r)\rho(r)$  – пониженный градиент плотности,  
 $k_F = [3\pi^2 2\rho(r)]^{1/3}$ .

Электронная обменно-корреляционная плотность энергии,  $e_{xc}(r)$ , определяется в соответствии с  $E_{xc}[\rho] = \int e_{xc}(r) dr$  [60].

По определению давления,  $p(r) = -(1/3)\text{Tr}\sigma(r)$ . Поэтому кинетический и обменно-корреляционный вклады в квантовое электронное давление получают путем отслеживания соответствующих частей тензора напряжений (формулы (6–7)):

$$p^s(\mathbf{r}) = \frac{1}{3} \sum_{l\sigma} |\nabla \psi_{l\sigma}(\mathbf{r})|^2 - \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}), \quad i, j = x, y, z, \quad (6)$$

$$p^{xc}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) v_{xc}(\mathbf{r}) - e_{xc}(\mathbf{r}) + \frac{s}{3} \frac{\partial e_{xc}(\mathbf{r})}{\partial s}. \quad (7)$$

Как правило, электронный корреляционный вклад в локальное напряжение, как ожидается, будет небольшим. Поэтому здесь аппроксимируется обменно-корреляционная часть давления только обменным LDA выражением (формула (8)):

$$p_x(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}). \quad (8)$$

Тогда суммарное локальное квантовое давление принимает следующий вид (формула (9)):

$$p(\mathbf{r}) = p^s(\mathbf{r}) - \frac{1}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}). \quad (9)$$

Эффект корреляций как на уровне LDA, так и на уровне GGA может быть легко учтен с помощью уравнения (7) (формула (10)):

$$p^s(\mathbf{r}) = \frac{2}{3} t_s(\mathbf{r}) - \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}), \quad (10)$$

где  $t_s(\mathbf{r})$  – плотность кинетической энергии невзаимодействующих электронов.

Давление описывает самоорганизацию квантовой части плотности электронной энергии системы в пространстве положений (не самой плотности электронов). Такое приближение для распределения квантового давления обнаруживает основные особенности химической связи. Она прекрасно показывает структуру электронной оболочки, ковалентные связи и одиночные электронные пары в виде «сжатых» областей положительного давления, а также «растянутые» области отрицательного давления межатомных и межмолекулярных взаимодействий. в качестве кольцевых и клеточных структурных элементов используются молекулы и кристаллы.

Для удобного отображения распределения квантового электронного давления была использована масштабированная квантовая электронная функция, основанная на давлении, показатель концентрации квантового давления (IQPF( $\mathbf{r}$ )) [60] (формулы (11–13)):

$$IQPF(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{\gamma(\mathbf{r})}{[1+\gamma^2(\mathbf{r})]^{1/2}} \right], \quad (11)$$

$$\gamma(r) = \rho(r)/\rho^{\text{TF}}(r), \quad (12)$$

$$\rho(r) = \rho^{\text{S}}(r) + \rho^{\text{xc}}(r), \quad (13)$$

где  $\rho(r)$  – фактическое квантовое электронное давление, нормированное на давление Томаса – Ферми, то есть давление однородного электронного газа, оцененное по фактической локальной плотности электронов (формула (14)):

$$\rho^{\text{TF}}(r) = \frac{1}{5} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}}(r) + \rho^{\text{xc,LDA}}(r). \quad (14)$$

IQPF по конструкции учитывает как кинетический, так и обменно-корреляционный вклады в локальную электронную структуру.

Показатель ограничен интервалом  $0 < \text{IQPF}(r) < 1$  с  $\text{IQPF}(r) \rightarrow 1$  при  $\gamma \rightarrow \infty$  и  $\text{IQPF}(r) \rightarrow 0$  при  $\gamma \rightarrow 1$ . Значение  $\text{IQPF}(r) = 1/2$  разделяет сжатые области с положительным давлением  $p(r) > 0$  и растянутые области с  $p(r) < 0$  [62].



## 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны кристаллические структуры нитросоединений, содержащие межмолекулярные O...N<sup>?</sup> взаимодействия «идеализированного» типа – попадающие под определение пниктогенной связи, потому что электрофильный сайт предоставляет атом азота. Такие пниктогенные связи сравнивались с взаимодействиями соседних нитрогрупп типа «стэкинг», для которых было важно установить, выполняется ли для них необходимый критерий отнесения их к пниктогенным связям. Была также рассмотрена кристаллическая структура тринитрохлорметана, содержащая пниктогенную O...N<sup>?</sup> и галогенную связи O...Cl. Экспериментальные структурные данные органических кристаллов нитросоединений были взяты из Кембриджской базы кристаллических структур CSD версии 5.39 [63].

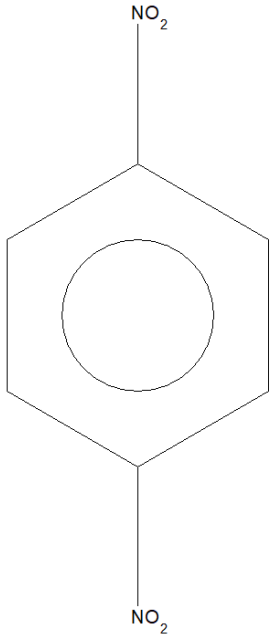
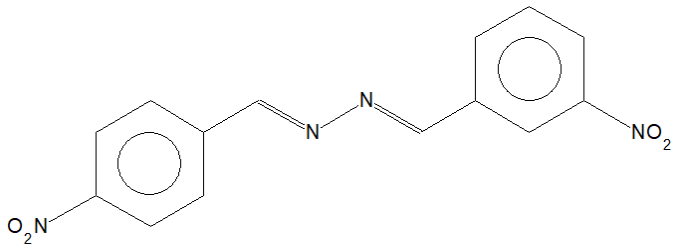
Все расчеты с периодическими граничными условиями были выполнены с использованием CRYSTAL14 (v. 1.0.4) [64] на уровне B3LYP/6-31G\*\*. Релаксация кристаллической структуры проводилась только с оптимизацией атомных координат, с фиксированными параметрами элементарной ячейки с целью максимального соответствия структурным экспериментальным данным. Следующие параметры сходимости были использованы для всех расчетов: TOLDEG (среднеквадратичное значение на градиенте) меньше 0.0001 ат.ед., TOLDEX (среднеквадратичное значение на предполагаемых смещениях) меньше 0.0003 ат.ед., TOLDEE (изменение энергии между оптимизацией порог шагов) меньше 10<sup>-10</sup> ат.ед., TOLINTEG (критерии усечения для биелектронных интегралов: порог перекрытия для кулоновских интегралов; порог проникновения для кулоновских интегралов; порог перекрытия для интегралов обмена HF; псевдоперекрытие для обменных рядов g и n HF) 14, 14, 14, 14 и 24 соответственно. Параметр SHRINK, определяющий количество k-точек в обратном пространстве в схеме Пак-Монкхорста, при которой диагонализуется матрица Кона-Шема, был установлен равным 8. Представленные расчеты выполнены с использованием суперкомпьютера ТОРНАДО ЛСМ Южно-Уральского государственного университета [65]. Оптимизация структуры изолированных молекул проводилась на уровне B3LYP/6-31G\*\* в GAMESS v.2017 R2 [66] с градиентной сходимостью, равной 0.000009.

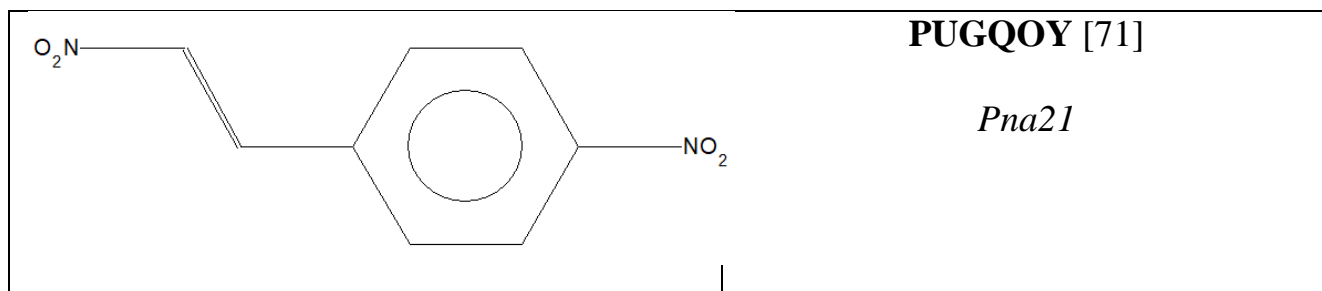
QTAIM анализ электронной плотности кристаллов проводился в TOPOND [67] и изолированных молекул в MultiWFN [68]. В критических точках электронной плотности ( $r_{bcp}$ ) были вычислены значения электронной плотности  $\rho(r_{bcp})$ , лапласиана  $\nabla^2\rho(r_{bcp})$ ,  $g(r_{bcp})$  и  $v(r_{bcp})$  – плотности кинетической и потенциальной энергии,  $\eta(r_{bcp})$  – локальные значения функции локализации электронов. Кроме того, рассматривались  $\nabla^2\rho(r_O)$ ,  $\nabla^2\rho(r_N)$  – значения и относительные позиции минимумов лапласиана электронной плотности в области внешней электронной

оболочки для атомов O и N, обнаруживаемые вдоль соединяющей из прямой линии O...N'. Вдоль этой же линии анализировалась диспозиция минимумов  $\phi(r)$  – электростатического потенциала и  $\rho(r)$ .

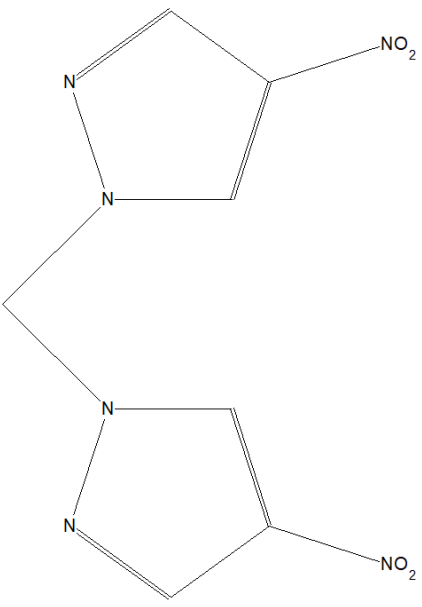
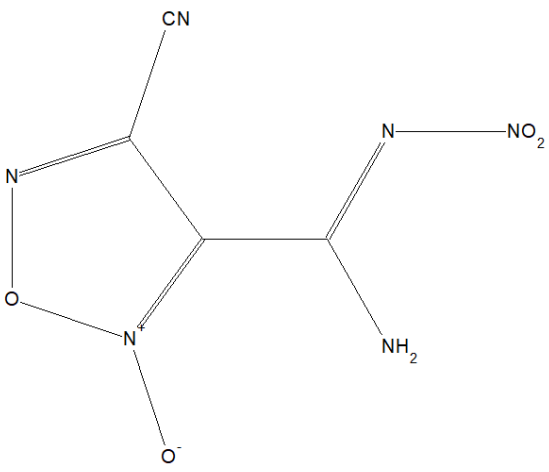
Были проанализированы особенности и различия для характеристик, получаемых в кристалле и в изолированной молекуле. Анализировалась  $\Delta(\nabla^2\rho(r_O)_{\text{mol}}; \nabla^2\rho(r_O)_{\text{cry}})$  – разница между значениями минимумов лапласиана электронной плотности для внешней электронной оболочки атома O вдоль линии O...N', вычисленные для кристалла и для изолированной молекулы,  $\Delta(\nabla^2\rho(r_N)_{\text{mol}}; \nabla^2\rho(r_N)_{\text{cry}})$  – разница между аналогичными значениями для атомов N, а также разницы между положениями этих минимумов  $\Delta(d_O(\nabla^2\rho)_{\text{mol}}; d_O(\nabla^2\rho)_{\text{cry}})$  и  $\Delta(d_N(\nabla^2\rho)_{\text{mol}}; d_N(\nabla^2\rho)_{\text{cry}})$ .

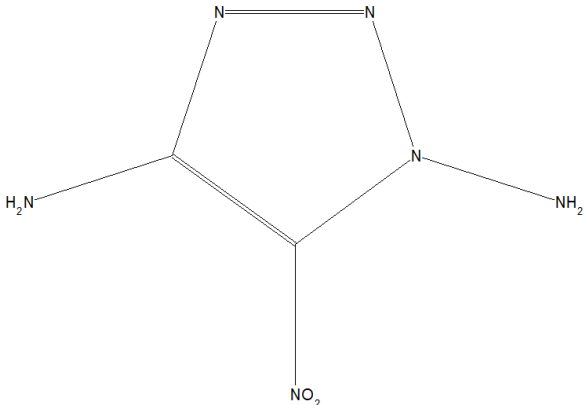
Таблица 2.1 – Объекты исследования

Структура	Название соединения и пространственная группа кристалла
	<p><u>1,4-динитробензол</u></p> <p><b>DNITBZ02 [69]</b></p> <p><i>P21/n</i></p>
	<p><u>(E,E)-1-(3-нитрофенил)-4-(4-нитрофенил)-2,3-диаза-1,3-бутадиен</u></p> <p><b>PELMOJ [70]</b></p> <p><i>C2/c</i></p>
	<p><u>(E)-1-Нитро-4-(2-нитроэтил)бензол</u></p>

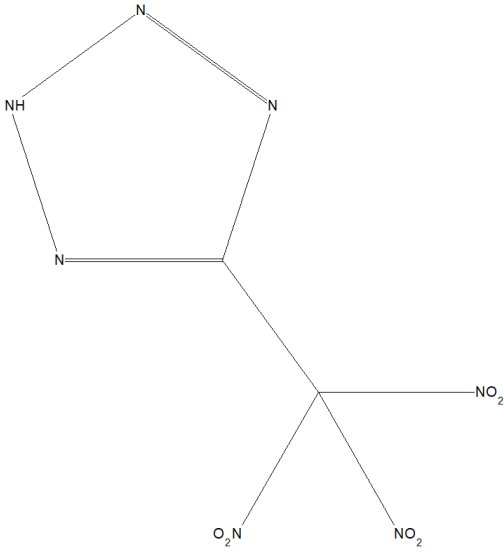
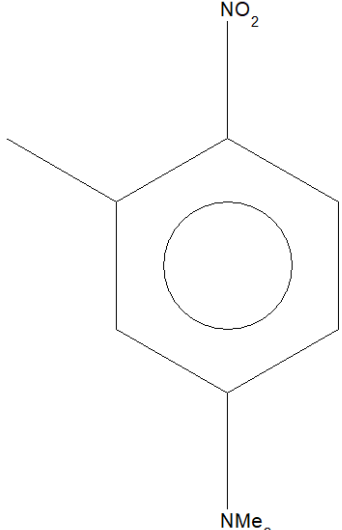


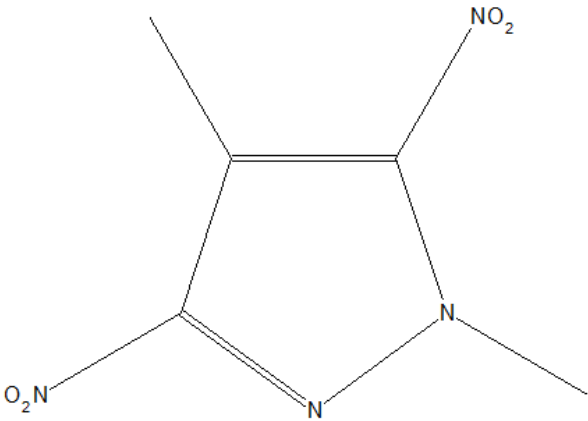
Продолжение таблицы 2.1

Структура	Название соединения и пространственная группа кристалла
	<p><u>Бис(4-нитропиразол-1-ил)метан</u></p> <p><b>TACGIN [72]</b></p> <p><i>P21/a</i></p>
	<p><u>4-Циано-N'-нитро-2-оксо-1,2,5-оксадиазол-3-кабоксидамид</u></p> <p><b>TENTUE [73]</b></p> <p><i>Pna21</i></p>

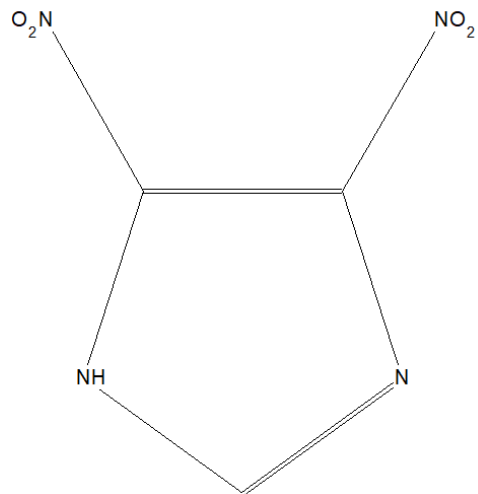
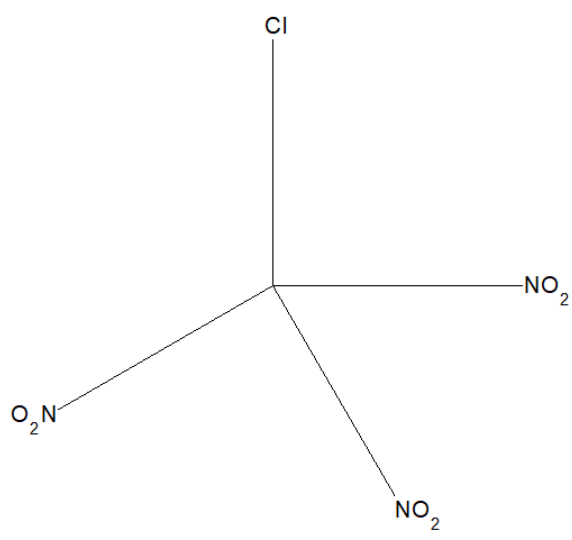
	<p><u>5-Нитро-1Н-1,2,3-триазол-1,4-диамин</u></p> <p><b>INEZIM [74]</b></p> <p><i>C2/c</i></p>
---	--

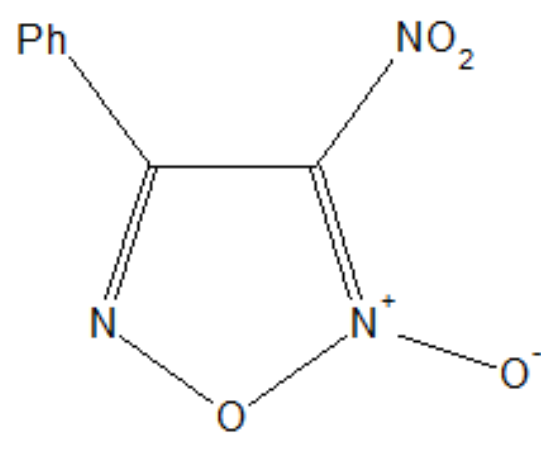
Продолжение таблицы 2.1

Структура	Название соединения и пространственная группа кристалла
	<p><u>5-(Тринитрометил)-2Н-тетразол</u></p> <p><b>WIKCIE [75]</b></p> <p><i>P21/n</i></p>
	<p><u>4-(N,N-Диметиламино)-2-метилнитробензол</u></p> <p><b>BAZQAV [76]</b></p> <p><i>P-1</i></p>

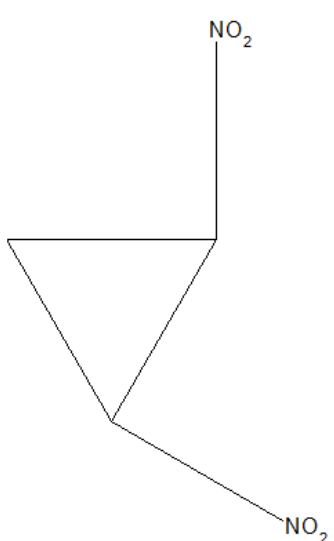
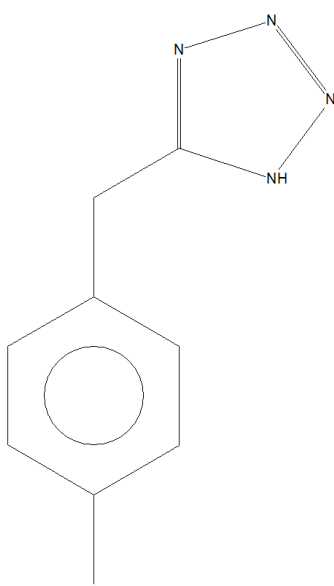
	<p><u>1,4-Диметил-3,5-динитропиразол</u></p> <p><b>RODLOM</b> [77]</p> <p><i>P21/c</i></p>
---	--

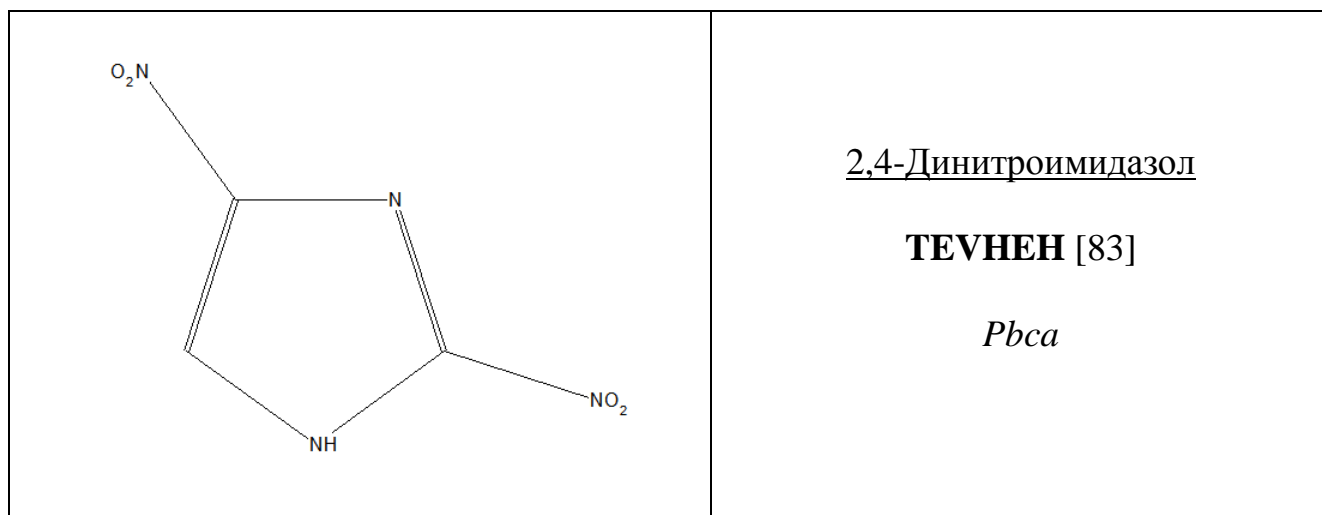
Продолжение таблицы 2.1

Структура	Название соединения и пространственная группа кристалла
	<p><u>4,5-Динитроимидазол</u></p> <p><b>GULGAV</b> [78]</p> <p><i>P21/n</i></p>
	<p><u>Тринитрохлорметан</u></p> <p><b>RUBSUD</b> [79]</p> <p><i>P21/c</i></p>

	<p><u>3-Нитро-4-фенилфуроксан</u></p> <p><b>BABRIF</b> [80]</p> <p><i>Pbca</i></p>
---	--

Окончание таблицы 2.1

Структура	Название соединения и пространственная группа кристалла
	<p><u>транс-1,2-Динитроциклопропан</u></p> <p><b>FOHMYK</b> [81]</p> <p><i>P21/n</i></p>
	<p><u>5-(4-Нитробензил-1Н-1,2,3,4-тетразол</u></p> <p><b>CEDMUV</b> [82]</p> <p><i>P21/c</i></p>



### 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### 3.1 Анализ базы данных кристаллических структур

Первым этапом исследования был поиск кристаллов, содержащих нековалентные O...N' взаимодействия между соседними нитрогруппами для выборки. На основе анализа функции локализации электронов (рисунок 3.1), молекулярного электростатического потенциала (рисунок 3.2) нитросоединений, было сформировано понятие «идеализированной» ориентации соседних нитрогрупп в кристалле, при котором электронная пара атома кислорода одной нитрогруппы (нуклеофильный фрагмент) направлена на электрофильный сайт другой нитрогруппы, который представляет π-дырка атома азота. Подобное расположение нитрогрупп в кристалле предрасполагает к образованию пниктогенной связи O...N' между нитрогруппами. Для проверки данного геометрического критерия было выбрано еще один способ упаковки молекул в кристалле, при котором нитрогруппы расположены параллельно друг другу («стэкинг»). В подобном случае электронная пара удалена от π-дырки и образование связи затруднено. Кроме того, подобное расположение довольно часто встречалось среди кристаллов нитросоединений в базе данных.

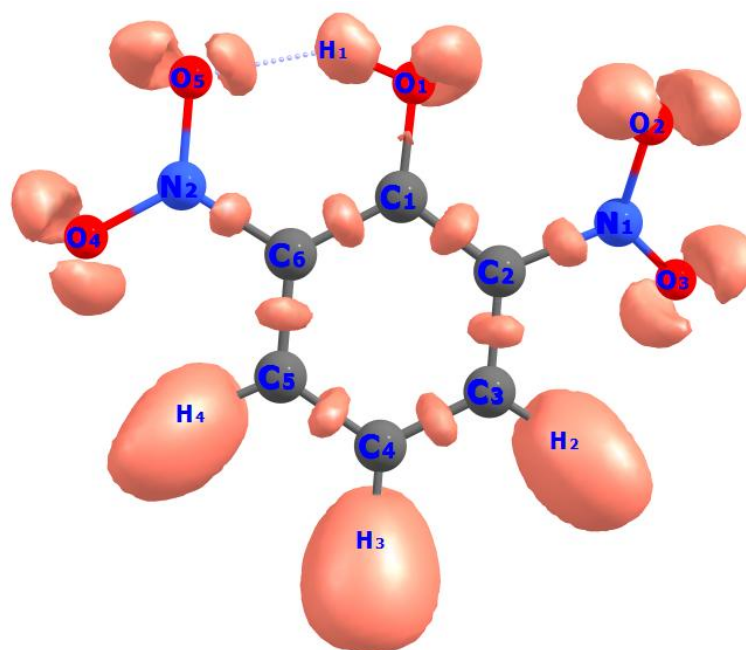


Рисунок 3.1 – Функция локализации электронов в трехмерных координатах для молекулы 2,6-динитрофенола (DNP)

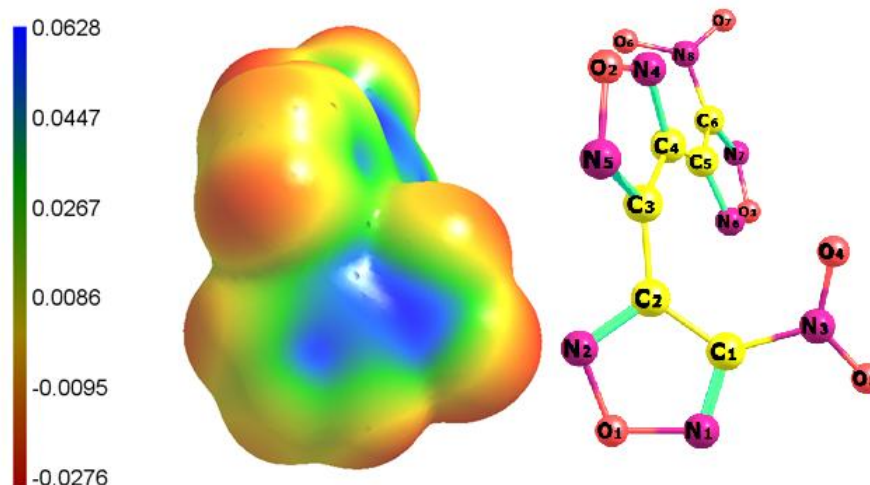


Рисунок 3.2 – Молекулярный электростатический потенциал, построенный на изоповерхности электронной плотности для молекулы 4,4''-динитро-3,3':4',3''-тер-1,2,5-оксидазола (AFUGEP)

В результате, для дальнейшего поиска кристаллов в качестве объектов были выбраны 2 вида O...N' взаимодействий: в кристаллах с «идеализированной» ориентацией нитрогрупп (рисунок 3.3) и в кристаллах с нитрогруппами, расположенными параллельно друг другу (стэкинг) (рисунок 3.4).



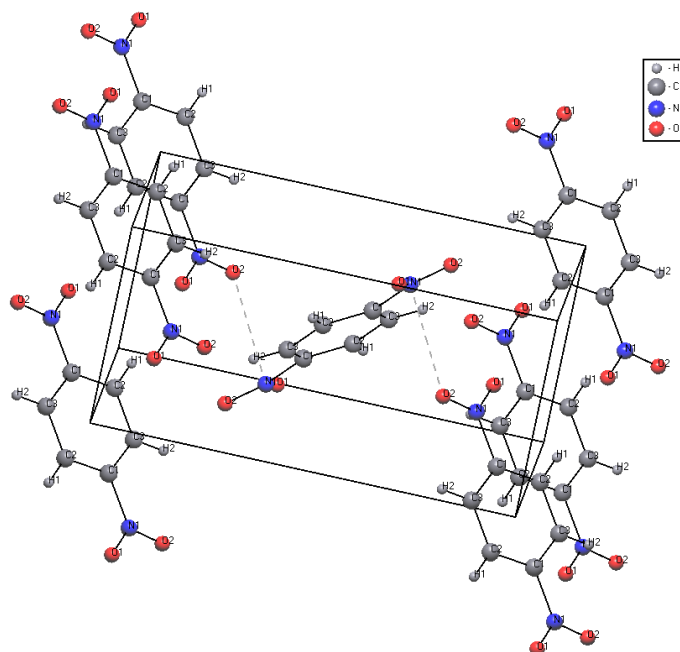


Рисунок 3.3 – «Идеализированное»  $O\dots N'$  взаимодействие в ячейке кристалла 1,4-динитробензола (DNITBZ02)

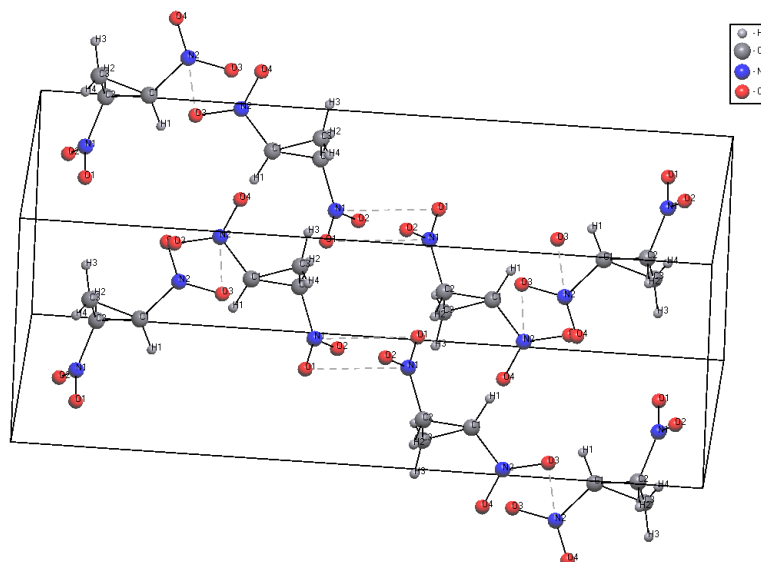


Рисунок 3.4 –  $O\dots N'$  взаимодействие типа «стэкинг» в ячейке кристалла *транс*-1,2-динитроциклопропана (FONMUK)

Для дальнейшего поиска кристаллических соединений в базе данных были выявлены геометрические параметры гипотетической модели, в которой нитрогруппы расположены перпендикулярно («идеализированная ориентация») или параллельно друг другу (стэкинг). Для необходимого расположения нитрогрупп в кристалле были выбраны 4 параметра: два валентных угла  $\varphi_1(N'\dots O-N)$ ,  $\varphi_2(X'-N'\dots O)$ , и один двугранный  $\theta(N'\dots O-N-O)$ , а также длина контакта  $r(O\dots N')$  (рисунок 3.5).

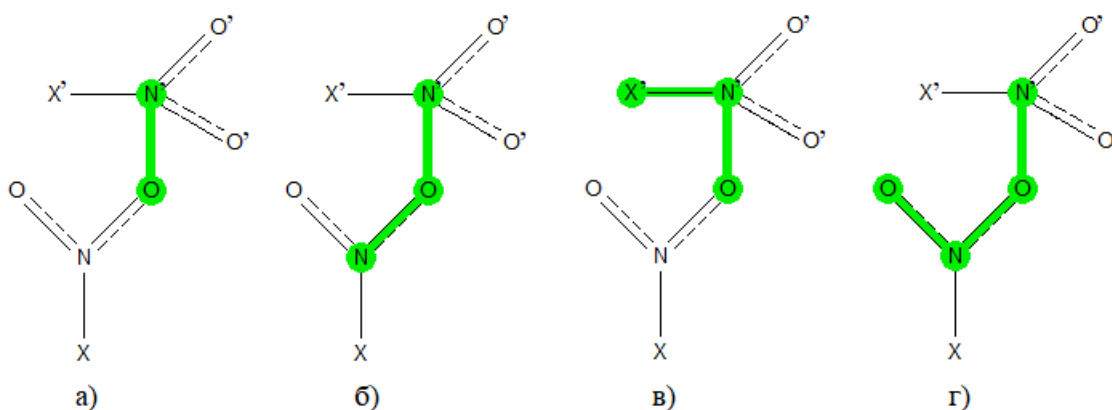


Рисунок 3.5 – Геометрические параметры, заданные для поиска кристаллов с  $O\dots N'$  взаимодействиями; а) длина  $O\dots N'$  взаимодействия  $r(O\dots N')$ , б) угол  $\varphi_1(N'\dots O-N)$ , в) угол  $\varphi_2(X'-N'\dots O)$ , г) угол  $\theta(N'\dots O-N-O)$

Необходимые значения выбранных геометрических параметров для обеих ориентаций приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Необходимые значения геометрических параметров для «идеализированной» ориентации нитрогрупп и для «стэкинга»

Типы ориентации нитрогрупп	$\varphi_1(N'\dots O-N)$	$\varphi_2(X'-N'\dots O)$	$\theta(N'\dots O-N-O)$
«Идеализированный»	$120^\circ$	$90^\circ$	$0^\circ$
«Стэкинг»	$90^\circ$	$90^\circ$	$90^\circ$

Для первичного поиска длина  $O\dots N'$  взаимодействий  $r(O\dots N')$  была выбрана до  $4 \text{ \AA}$ . В результате среди 20172 кристаллических соединений, содержащих нитрогруппу, в CSD было найдено 9348 кристаллов, включающих в себя 23569  $O\dots N'$  взаимодействий.

Для поиска оптимальной длины  $O\dots N'$  взаимодействий был выполнен поиск кристаллов нитросоединений с фиксированными геометрическими параметрами, соответствующими нужной ориентации (см. таблица 3.1), в интервале  $\pm 10$  градусов. С «идеализированным» расположением нитрогрупп было найдено всего 245 кристаллов, включающих 257  $O\dots N'$  взаимодействий (рисунок 3.6). Кристаллов с укладкой нитрогрупп типа «стэкинг» обнаружено 1220, и они включали в себя 1303  $O\dots N'$  взаимодействия (рисунок 3.7) между соседними нитрогруппами.

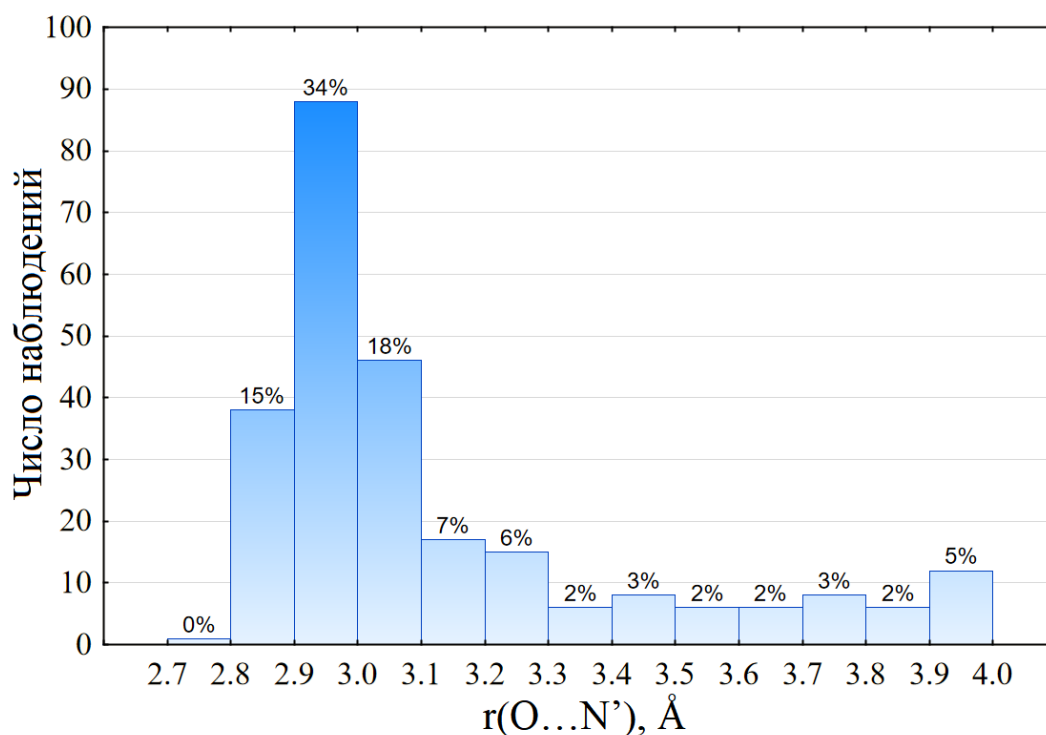


Рисунок 3.6 – Гистограмма распределения  $O...N'$  взаимодействий по их длине  $r(O...N')$  при фиксированных параметрах «идеализированного» типа

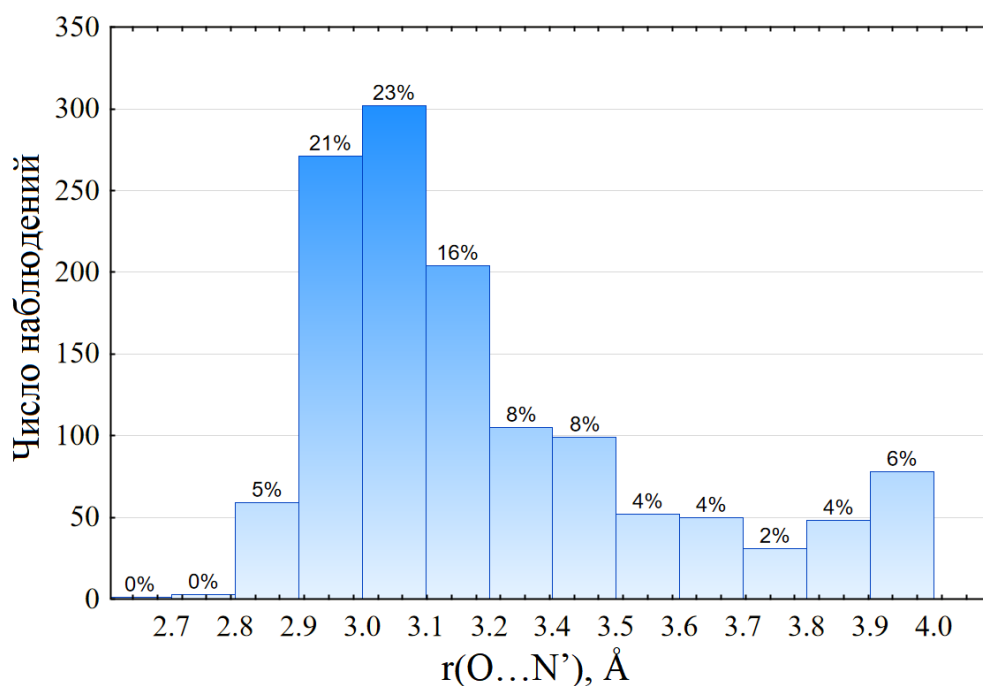


Рисунок 3.7 – Гистограмма распределения  $O...N'$  взаимодействий по их длине  $r(O...N')$  при фиксированных параметрах типа «стэкинг»

На основе полученных гистограмм можно сделать вывод, что наибольшее число  $O...N'$  взаимодействий «идеализированного» типа имеет длину  $r(O...N')$  от 2.8 до 3.1 Å, а значения длины  $O...N'$  взаимодействий типа «стэкинг» лежат в интервале от 2.8 до 3.2 Å. Исходя из этого, для дальнейших исследований

значения длины  $O\dots N'$  взаимодействий  $r(O\dots N')$  были выбраны до  $3.27 \text{ \AA}$  ( $\sum r_{vdw} + 0.2 \text{ \AA}$ )

После этого, был проведен поиск кристаллов нитросоединений с межмолекулярными  $O\dots N'$  взаимодействиями в выбранном интервале длин взаимодействий. Кроме этого, был зафиксирован двугранный угол  $\theta(N'\dots O-N-O)$  (см. таблица 3.1), чтобы правильно располагать соседнюю нитрогруппу относительно  $\pi$ -дырки атома азота в зависимости от типа ориентации. В результате было найдено 539 кристаллов нитросоединений, содержащих 640 «идеализированных»  $O\dots N'$  взаимодействий и 1961 кристалл, включающий в себя 2213  $O\dots N'$  взаимодействий типа «стэкинг». Для найденных взаимодействий были построены гистограммы распределений по углам  $\varphi_1(N'\dots O-N)$  и  $\varphi_2(X'-N'\dots O)$  (рисунки 3.8 – 3.11).

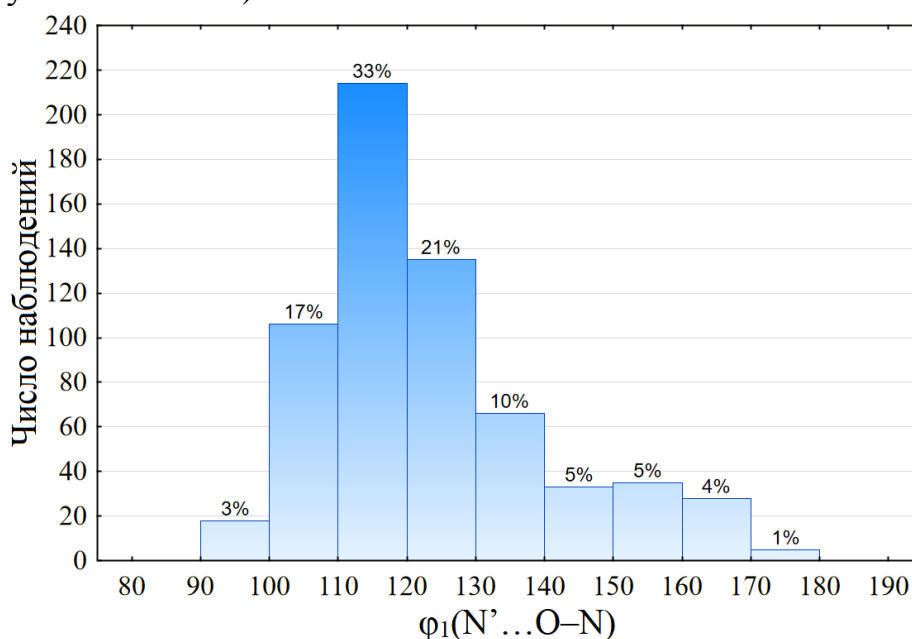


Рисунок 3.8 – Гистограмма распределения  $O\dots N'$  взаимодействий по углу  $\varphi_1(N'\dots O-N)$  при фиксированном угле  $\theta(N'\dots O-N-O)$  «идеализированного» типа

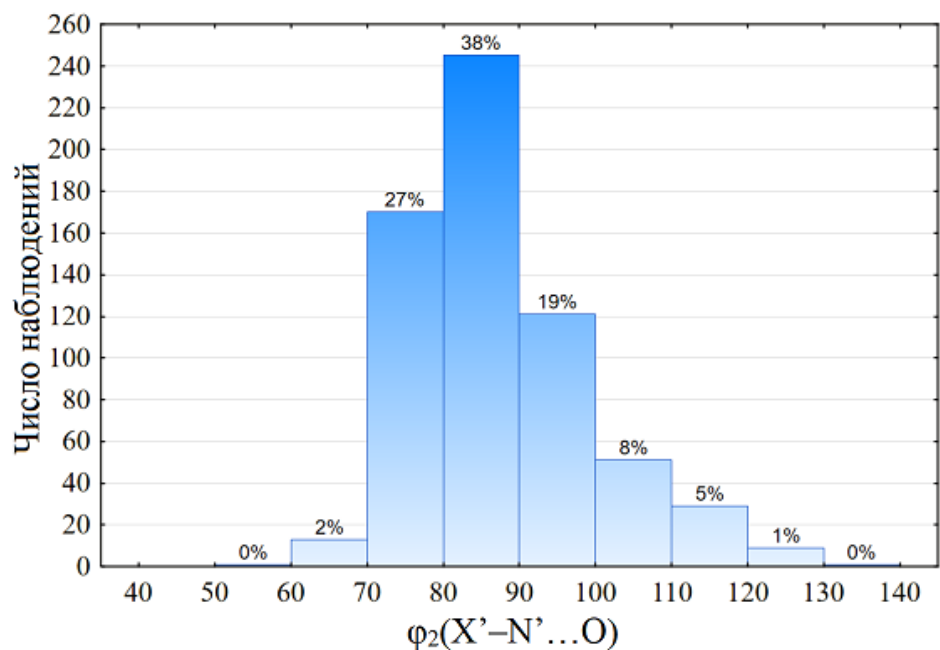


Рисунок 3.9 – Гистограмма распределения  $O...N'$  взаимодействий по углу  $\varphi_2(X'-N'...O)$  при фиксированном угле  $\theta(N'...O-N-O)$  «идеализированного» типа

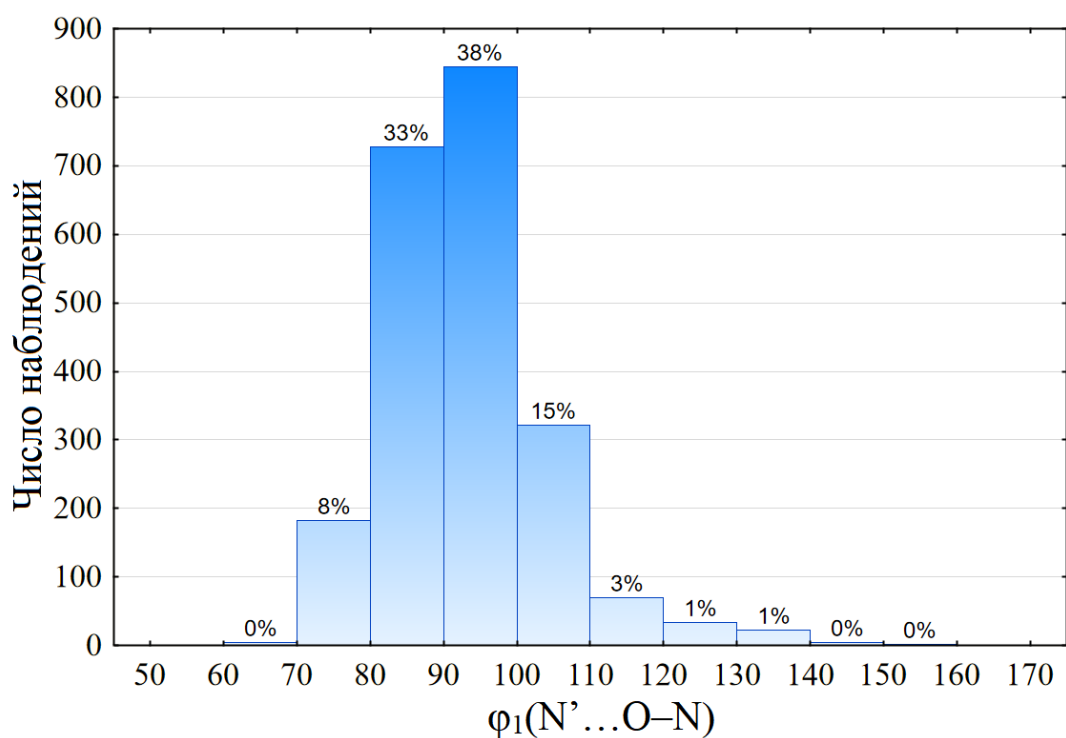


Рисунок 3.10 – Гистограмма распределения  $O...N'$  взаимодействий по углу  $\varphi_1(N'...O-N)$  при фиксированном угле  $\theta(N'...O-N-O)$  типа «стэкинг»

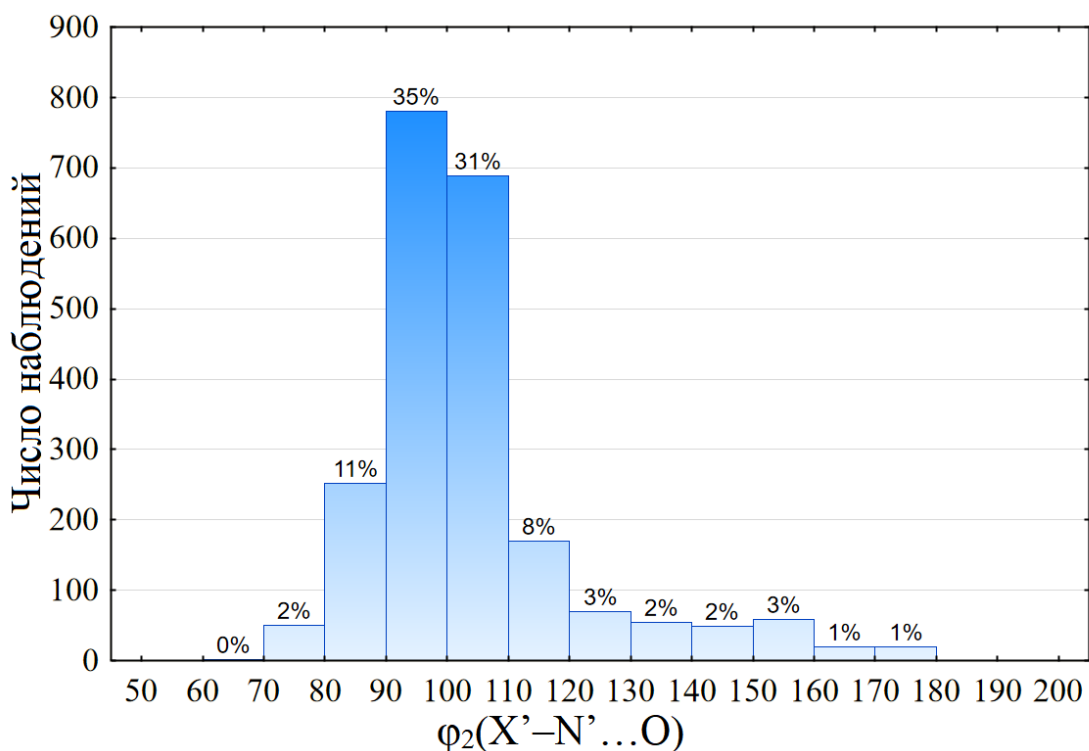


Рисунок 3.11 – Гистограмма распределения O...N' взаимодействий по углу  $\varphi_2(X'-N'...O)$  при фиксированном угле  $\theta(N'...O-N-O)$  типа «стэкинг»

На основе построенных гистограмм можно сделать вывод, что при фиксированном угле  $\theta(N'...O-N-O)$  в заданном интервале значений  $r(O...N')$  значения углов  $\varphi_1(N'...O-N)$  и  $\varphi_2(X'-N'...O)$  близки к теоретическим. Это означает, что угол  $\theta(N'...O-N-O)$  и  $r(O...N')$  являются достаточными параметрами для поиска кристаллов с рассматриваемым расположением нитрогрупп.

Из найденных кристаллов для дальнейшего анализа были выбраны 10 кристаллов с 12 «идеализированными» O...N' взаимодействиями и 6 кристаллов с 8 O...N' взаимодействиями типа «стэкинг». Данного количества оказалось достаточно для репрезентативности выборок.

### 3.2 Анализ функций лапласиана электронной плотности, электростатического потенциала и электронной плотности вдоль линии связи O...N'

Вторым этапом исследования был анализ функций лапласиана электронной плотности, электростатического потенциала и электронной плотности вдоль линии связи O...N' в кристаллах обоих выборок, а также проверка электронного критерия нековалентных связей, основанного на диспозиции минимумов электронной плотности и электростатического потенциала. Рассчитанные значения минимумов функций лапласиана электронной плотности, электростатического потенциала и электронной плотности, и их положений вдоль линий связи O...N' приведены в таблицах А.1 – А.2.

Анализ функций электронной плотности и электростатического потенциала показал, что минимум электронной плотности  $\rho(r)$  для всех исследуемых O...N<sup>+</sup> взаимодействий находится ближе к атому N, а минимум электростатического потенциала  $\phi(r)$  расположен ближе к атому O (рисунок 3.12). Это значит, что для всех рассмотренных ориентаций нитрогрупп атом азота предоставляет свой электрофильный сайт. Выполняется необходимое условие того, что такие взаимодействия могут быть отнесены к пниктогенным связям [61]. Также следует отметить, что минимум электростатического потенциала при «идеализированной» ориентации расположен ближе к ядру атома кислорода, чем при «стэкинге».

Минимум лапласиана электронной плотности у внешней электронной оболочки атома кислорода более отрицательный для всех исследуемых взаимодействий, чем минимум у внешней электронной оболочки атома азота. Это говорит о большей концентрации электронной плотности у атома кислорода. Положительный минимум лапласиана в центре связи O...N говорит о взаимодействии по типу закрытых оболочек и отсутствии ковалентной связи между ними. У взаимодействий «идеализированной» ориентации значения минимумов лапласиана электронной плотности значительно более отрицательные, чем у взаимодействий с ориентацией типа «стэкинг» (рисунки 3.13 – 3.14). Это связано с тем, что у «идеализированной» ориентации нитрогрупп линия, связывающая центры атомов, проходит у концентрации электронной пары атома кислорода.

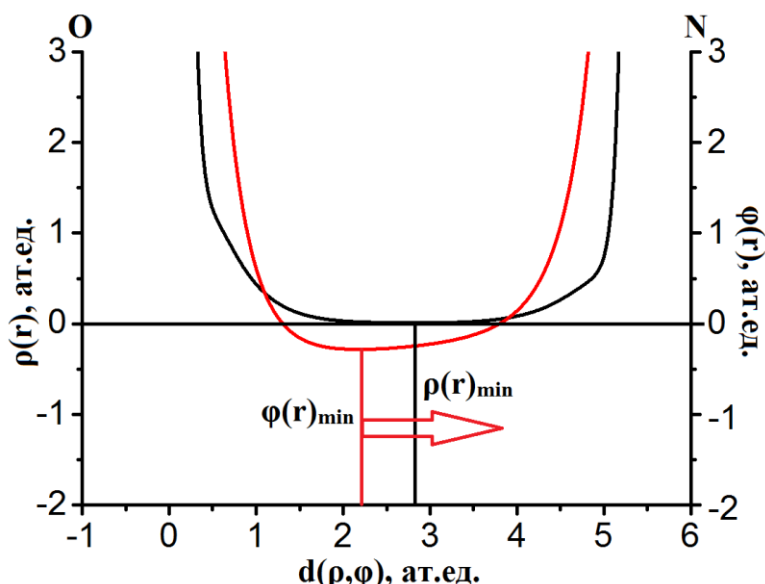


Рисунок 3.12 – Визуальное 1D изображение функций электростатического потенциала  $\phi(r)$  (выделен красным) и электронной плотности  $\rho(r)$  (выделен черным)

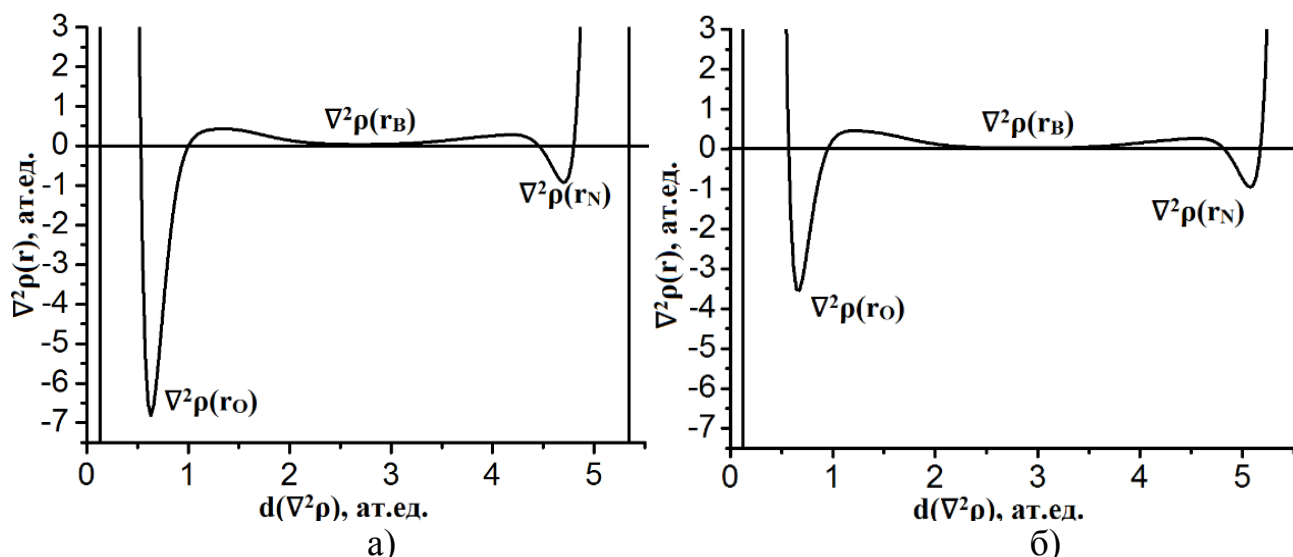


Рисунок 3.13 – Визуальное 1D изображение лапласиана электронной плотности  $\nabla^2\rho(r)$  вдоль связи  $O\dots N'$  для: а) «идеализированной» ориентации на примере кристалла п-динитробензола (DNITBZ02); б) «стэкинга» на примере кристалла 4-(N,N-диметиламино)-2-метилнитробензола (BAZQAV)

Важно отметить, что у контактов «идеализированной» ориентации минимум лапласиана электронной плотности, принадлежащий внешней электронной оболочке атома кислорода, а также минимум электростатического потенциала всегда расположены ближе к ядру кислорода, чем у ориентации типа «стэкинг» (рисунки 3.15 – 3.16).

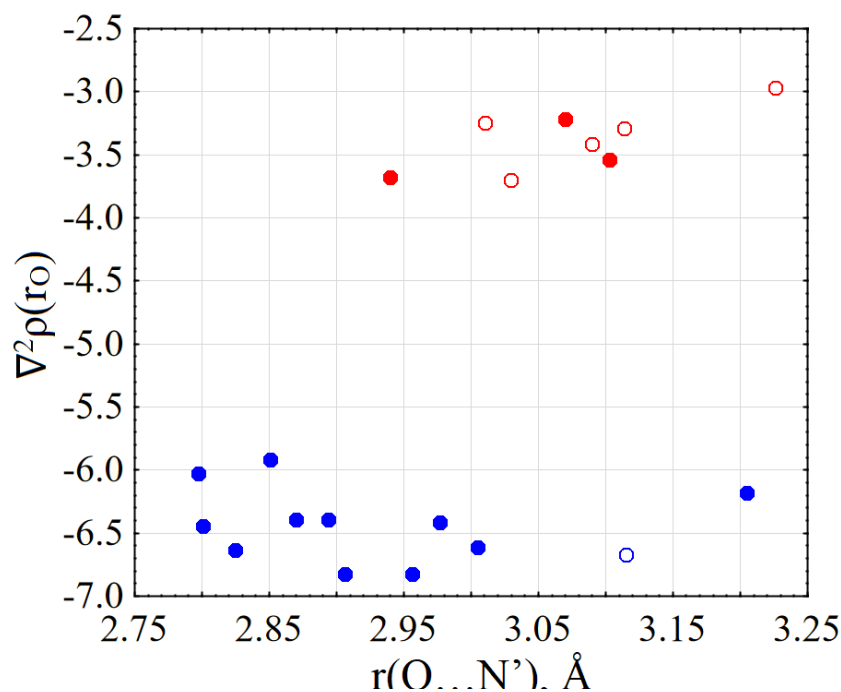


Рисунок 3.14 – Диаграмма рассеяния «длина связи vs значение минимума лапласиана электронной плотности у внешней электронной оболочки атома кислорода» для взаимодействий  $O\dots N'$  вдоль прямой линии от ядра атома  $O$  к ядру атома  $N'$  (синие фигуры – взаимодействия «идеализированного» типа,



красные – типа «стэкинг», закрашенные – имеют критическую точку связи, незакрашенные – не имеют критической точки связи)

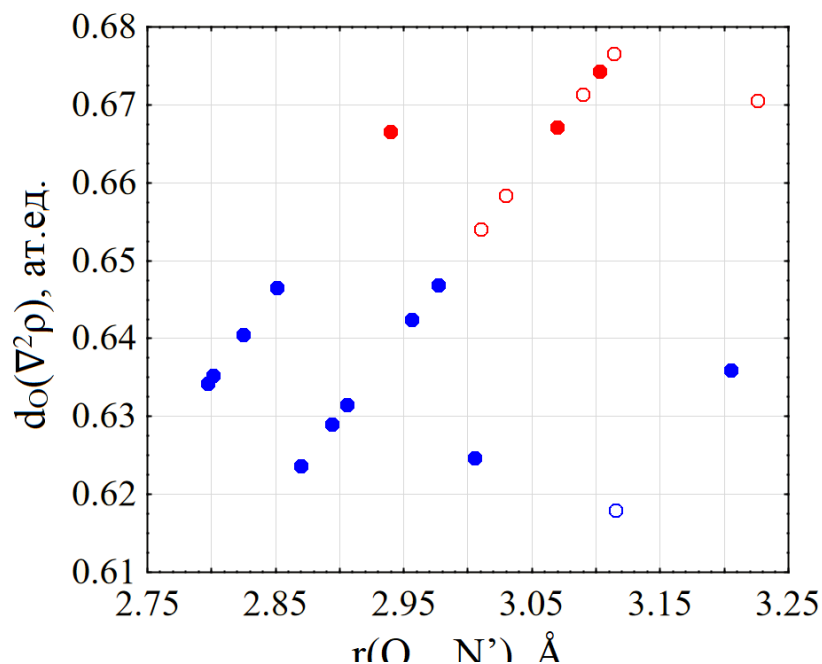


Рисунок 3.15 – Диаграмма рассеяния «длина связи vs положение минимума лапласиана электронной плотности у внешней электронной оболочки атома кислорода» для взаимодействий  $\text{O} \dots \text{N}'$  вдоль прямой линии от ядра атома  $\text{O}$  к ядру атома  $\text{N}'$  (синие фигуры – взаимодействия «идеализированного» типа, красные – типа «стэкинг», закрашенные – имеют критическую точку связи, незакрашенные – не имеют критической точки связи)

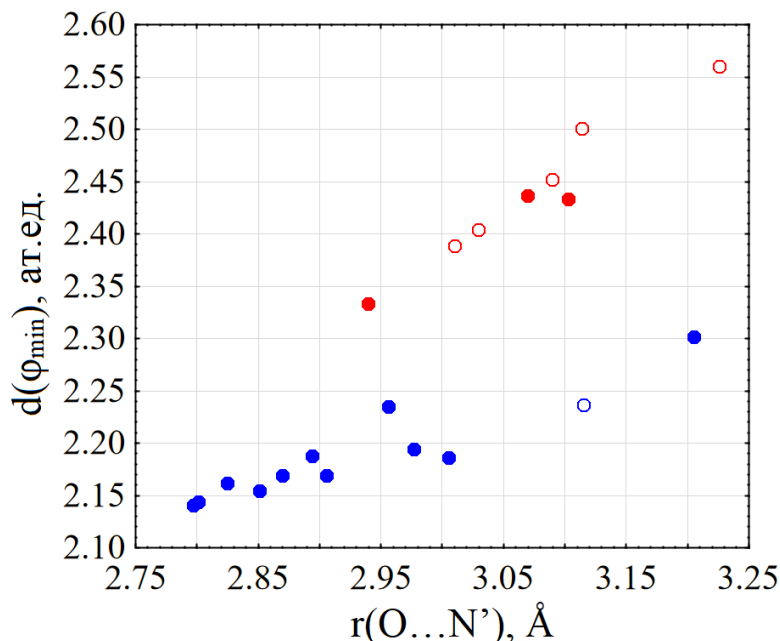


Рисунок 3.16 – Диаграмма рассеяния «длина связи vs положение минимума электростатического потенциала» для взаимодействий  $\text{O} \dots \text{N}'$  вдоль прямой линии от ядра атома  $\text{O}$  к ядру атома  $\text{N}'$  (синие фигуры – взаимодействия

«идеализированного» типа, красные – типа «стэкинг», закрашенные – имеют критическую точку связи, незакрашенные – не имеют критической точки связи)

В результате, взаимодействия  $O...N'$  «идеализированной» ориентации соседних нитрогрупп и ориентации типа « $\pi$ -стэкинг» можно разделить на основе значений минимума  $\nabla^2\rho(r_O)$ , его положения относительно ядра атома кислорода и положения минимума электростатического потенциала  $\phi(r)$  вдоль линии связи  $O...N'$ .

Также был проведен топологический анализ электронной плотности вдоль  $O...N'$  взаимодействий и для 11 из 12  $O...N'$  взаимодействий «идеализированного» типа были найдены критические точки (3,-1). Для ориентации типа «стэкинг» критические точки связи были найдены для трех  $O...N'$  взаимодействий из восьми. Полученные расчетные характеристики в критических точках электронной плотности приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Локальные свойства плотности в критических точках связей  $O...N'$

Рефкод	$\rho(r_{bcp})$	$\nabla^2\rho(r_{bcp})$	$g(r_{bcp})$	$k(r_{bcp})$	$v(r_{bcp})$	$\eta(r_{bcp})$
CEDMUV	0,00941	0,03763	0,00807	-0,00134	-0,00673	0,02179
DNITBZ02	0,00911	0,03588	0,00769	-0,00129	-0,00640	0,02159
PELMOJ	0,00937	0,03672	0,00810	-0,00109	-0,00701	0,02136
PUGQOY	0,01001	0,04185	0,00896	-0,00150	-0,00746	0,02542
PUGQOY	0,01001	0,04347	0,00928	-0,00159	-0,00769	0,02635
PUGQOY	0,01001	0,04364	0,00935	-0,00156	-0,00779	0,02571
TACGIN	0,00762	0,03088	0,00659	-0,00113	-0,00546	0,01624

Окончание таблицы 3.2

Рефкод	$\rho(r_{bcp})$	$\nabla^2\rho(r_{bcp})$	$g(r_{bcp})$	$k(r_{bcp})$	$v(r_{bcp})$	$\eta(r_{bcp})$
TENTUE	0,00771	0,03094	0,00665	-0,00109	-0,00556	0,01664
WIKCIE	0,00801	0,03237	0,00692	-0,00118	-0,00574	0,01742
INEZIM	0,00988	0,03966	0,00850	-0,00142	-0,00708	0,02306
RUBSUD	0,00452	0,01896	0,00393	-0,00081	-0,00313	0,00806
BAZQAV	0,00584	0,02388	0,00512	-0,00085	-0,00426	0,01115
RODLOM	0,00832	0,03293	0,00705	-0,00118	-0,00586	0,01901
FOHMUK	0,00594	0,02382	0,00503	-0,00092	-0,00411	0,01221

Положительные значения лапласиана электронной плотности  $\nabla^2\rho(r_{bcp})$  в критических точках связи (3,-1) говорят о том, что электронная плотность оказывается смещенной к каждому из взаимодействующих атомов, сконцентрированной в атомных бассейнах. Такие взаимодействия считаются взаимодействиями по типу замкнутых оболочек. Об этом также говорит то, что значения потенциальной энергии  $v(r_{bcp})$  намного меньше, чем кинетической  $g(r_{bcp})$ .

### 3.3 Сравнительный анализ электронных функций вдоль связей в кристалле и изолированных молекулах

Третьим этапом анализа был анализ взаимодействий атомов азота и кислорода в исследуемых кристаллах с «идеализированной» ориентацией нитрогрупп, для чего были сравнены значения длин связей  $O'=N'$  и  $C'-N'$  нитрогруппы, участвующей в образовании связи за счет  $\pi$ -дырки (таблица 3.3), а также значения и положения минимумов функции лапласиана электронной плотности (таблицы 3.4, 3.5) вдоль связи  $O\dots N'$  в кристалле и на продолжении луча, выходящего из ядра атомов O и N в изолированных молекулах. Для этого в газовой фазе было выполнена процедура построения таких лучей, которое соответствовало направлениям на соседние в кристалле атомы азота и кислорода. В качестве объектов исследования из выборок взять кристаллы, в которых все молекулы симметрически эквивалентны.

Таблица 3.3 – Сравнение значений длин связей нитрогрупп, участвующих в образовании пниктогенных связей

Рефкод	$r(O'_1=N')_{cry}$	$r(O'_2=N')_{cry}$	$r(C'-N')_{cry}$	$r(O\dots N')$	$r(O'_1=N')_{mol}$	$r(O'_2=N')_{mol}$	$r(C'-N')_{mol}$
BABRIF	1,2330	1,2320	1,4232	3,1150	1,2276	1,2218	1,4395
CEDMUV	1,2336	1,2308	1,4613	2,8700	1,2251	1,2257	1,4753
DNITBZ02	1,2321	1,2295	1,4653	2,9060	1,2239	1,2239	1,4811
INEZIM	1,2507	1,2397	1,3849	2,8510	1,2394	1,2364	1,3987
PELMOJ	1,2338	1,2313	1,4572	2,8940	1,2261	1,2260	1,4734
RUBSUD	1,2156	1,2149	1,5543	3,2050	1,2085	1,2110	1,5612
TACGIN	1,2366	1,2374	1,4097	3,0050	1,2284	1,2273	1,4337

Окончание таблицы 3.3

Рефкод	$r(O'_1=N')_{cry}$	$r(O'_2=N')_{cry}$	$r(C'-N')_{cry}$	$r(O\dots N')$	$r(O'_1=N')_{mol}$	$r(O'_2=N')_{mol}$	$r(C'-N')_{mol}$
TACGIN	1,2370	1,2411	1,4097	3,0295	1,2273	1,2284	1,4337
WIKCIE	1,2139	1,2126	1,5629	2,9560	1,2104	1,2112	1,5528
BAZQAV	1,2523	1,2427	1,4297	3,1028	1,2318	1,2321	1,4568
TEVHEH	1,2359	1,2322	1,4269	3,0896	1,2301	1,2175	1,4510
RODLOM	1,2299	1,2389	1,4268	3,0101	1,2250	1,2298	1,4394
RODLOM	1,2341	1,2351	1,4303	2,9396	1,2296	1,2198	1,4525
FOHMYK	1,2307	1,2302	1,4694	3,0697	1,2251	1,2201	1,4792
FOHMYK	1,2307	1,2302	1,4694	3,2261	1,2251	1,2201	1,4792

Для всех  $O\dots N$  взаимодействий с «идеализированной» ориентацией и для всех взаимодействий типа «стэкинг» в кристалле значения длины связи  $O'_1=N'$  и  $O'_2=N'$  больше в кристалле, чем в газовой фазе. При этом связь  $C-N$  в кристалле короче, чем в изолированной молекуле для 7 из 18  $O\dots N'$  взаимодействий с «идеализированной» ориентацией и для всех взаимодействий типа «стэкинг». Таким образом, в кристалле для большинства исследуемых соединений ковалентные связи  $O=N$  растягиваются в газовой фазе, а связь  $C-N$  при этом,

наоборот, укорачивается. Из общей корреляции выделяется соединение WIKCIE, в котором длина C–N связи в кристалле длиннее, чем в газовой фазе.

Таблица 3.4 – Сравнение значений минимумов лапласиана электронной плотности вдоль связей O...N' в кристалле и в газовой фазе

Рефкод	$\nabla^2\rho(r_O)_{\text{cry}}$	$\nabla^2\rho(r_O)_{\text{mol}}$	$\Delta(\nabla^2\rho(r_O)_{\text{mol}};$ $\nabla^2\rho(r_O)_{\text{cry}})$	$\nabla^2\rho(r_N)_{\text{cry}}$	$\nabla^2\rho(r_N)_{\text{mol}}$	$\Delta(\nabla^2\rho(r_N)_{\text{mol}};$ $\nabla^2\rho(r_N)_{\text{cry}})$
BABRIF	-6,6728	-7,1626	-0,4898	-0,9494	-0,9446	0,0048
CEDMUV	-6,3932	-6,7839	-0,3907	-0,9031	-0,9014	0,0017
DNITBZ02	-6,8217	-7,1867	-0,3650	-0,9234	-0,9201	0,0033
INEZIM	-5,9144	-6,3372	-0,4228	-1,0046	-0,9700	0,0346
PELMOJ	-6,3911	-6,7715	-0,3804	-0,9057	-0,9078	-0,0021
RUBSUD	-6,1796	-6,4762	-0,2966	-1,0494	-0,9872	0,0622
TACGIN	-6,6128	-7,1277	-0,5149	-0,9276	-0,9190	0,0091
WIKCIE	-6,8215	-7,2548	-0,4333	-1,0619	-0,9835	0,0784
BAZQAV	-3,5397	-3,7234	-0,1837	-0,9579	-0,9985	-0,0406
TACGIN	-3,6970	-3,8008	-0,1038	-0,9095	-0,9295	-0,0200
TEVHEN	-3,4166	-3,4895	-0,0729	-0,9377	-0,9487	-0,0110
RODLOM	-3,2444	-3,5567	-0,3123	-0,9527	-0,9418	0,0109
RODLOM	-3,6764	-3,9018	-0,2254	-0,9377	-0,9340	0,0037
FOHMUK	-3,2194	-3,4542	-0,2348	-0,9193	-0,9151	0,0042
FOHMUK	-2,9682	-3,16014	-0,1919	-0,9007	-0,9131	-0,0124

Значения минимума лапласиана электронной плотности у внешней электронной оболочки атома O более отрицательные в газовой фазе, чем в кристалле для всех структур. Так как отрицательные значения электронной отражают наличие концентрации электронной плотности, более отрицательные значения для изолированной молекулы говорят о том, что в кристалле данный атом кислорода затрачивает свою электронную плотность для участия в нековалентных взаимодействиях.

Значения минимума лапласиана электронной плотности у внешней электронной оболочки атома N более отрицательные в кристалле, чем в газовой фазе для 7 из 8 структур с «идеализированной» ориентацией нитрогрупп. Это говорит о том, что для большинства таких структур азот в кристалле частично концентрирует около себя электронную плотность в направлении  $\pi$ -дырки. Для структур с ориентацией нитрогрупп типа «стэкинг» значения минимума лапласиана в атомном бассейне азота для 4 из 7 более отрицательные в газовой фазе. Это говорит о том, что при ориентации «стэкинг» в таких случаях электронная плотность  $\pi$ -дырки атома азота в кристалле расходуется или на образование нековалентных взаимодействий, или происходит делокализация электронной плотности внутри нитрогрупп при ее большем стягивании на себя атомом азота, что более вероятно.

Таблица 3.5 – Сравнение положений минимумов лапласиана электронной плотности вдоль связей O...N' в кристалле и в газовой фазе

Рефкод	$d_O(\nabla^2\rho)_{\text{cry}}$	$d_O(\nabla^2\rho)_{\text{mol}}$	$\Delta(d_O(\nabla^2\rho)_{\text{mol}}; d_O(\nabla^2\rho)_{\text{cry}})$	$d_N(\nabla^2\rho)_{\text{cry}}$	$d_N(\nabla^2\rho)_{\text{mol}}$	$\Delta(d_N(\nabla^2\rho)_{\text{mol}}; d_N(\nabla^2\rho)_{\text{cry}})$
BABRIF	0,6180	0,6311	0,0131	0,7946	0,7809	-0,0137
CEDMUV	0,6237	0,6332	0,0095	0,7864	0,78637	-0,00003
DNITBZ02	0,6315	0,6304	-0,0011	0,7963	0,7853	-0,0110
INEZIM	0,6465	0,6357	-0,0108	0,7812	0,7828	0,0016
PELMOJ	0,6290	0,6338	0,0048	0,7930	0,7856	-0,0074
RUBSUD	0,6359	0,6346	-0,0013	0,7873	0,7812	-0,0061
TACGIN	0,6247	0,6316	0,0069	0,7950	0,7856	-0,0094
WIKCIE	0,6424	0,6299	-0,0125	0,7821	0,7821	-0,0000
BAZQAV	0,6743	0,6609	-0,0134	0,7916	0,7838	-0,0078
TACGIN	0,6584	0,6606	0,0022	0,8015	0,7843	-0,0172
TEVHEH	0,6714	0,6640	-0,0074	0,7882	0,7843	-0,0039
RODLOM	0,6541	0,6634	0,0093	0,7963	0,7850	-0,0113
RODLOM	0,6666	0,6584	-0,0082	0,7777	0,7851	0,0074
FOHMUK	0,6671	0,6643	-0,0028	0,7831	0,7851	0,0020
FOHMUK	0,6706	0,6687	-0,0019	0,7925	0,7864	-0,0061

Минимум  $\nabla^2\rho(r_O)_{\text{mol}}$  внешней электронной оболочки атома O расположен ближе к ядру в газовой фазе, чем таковой в кристалле ( $\nabla^2\rho(r_O)_{\text{cry}}$ ), у 4 из 8 связей O...N с «идеализированной» ориентацией нитрогрупп, и у 5 из 7 для связей ориентации типа «стэкинг». Минимум  $\nabla^2\rho(r_N)$  внешней электронной оболочки атома N также расположен ближе к ядру в газовой фазе у 7 из 8 связей «идеализированной» ориентации, и для 5 из 7 связей «стэкинга». Это говорит о том, что в кристалле границы атомных бассейнов растянуты от ядер к соседним атомам. В газовой фазе же они, наоборот, сжаты и ближе к ядру.

### 3.4 Анализ функций квантового электронного давления и показателя концентрации квантового давления и их сравнение в случаях галогенной и пниктогенной связи

Последним этапом работы было сравнение характеристик галогенных и пниктогенных связей, присутствующих в кристалле тринитрохлорметана (RUBSUD) [85]. Для это были выбраны функции квантового электронного давления (QEP(r)) и индикатора концентрации квантового электронного давления (IQPF(r)) [67, 70, 92]. В молекуле тринитрохлорметана присутствует как  $\sigma$ -дырка, наблюдаемая на изоповерхности электронной плотности, сформировавшаяся на продолжении связи C-Cl, так и  $\pi$ -дырка в области азота каждой из трех нитрогрупп. Эти области послужили для формирования электростатических взаимодействий, а именно галогенной связи O...Cl и двух пниктогенных связей O...N'. Для анализа были рассчитаны значения QEP(r) и IQPF(r) и построены

карты соответствующих функций для плоскостей  $O...Cl-C$  и  $N-O...N'$  (рисунки 3.17 – 3.18).

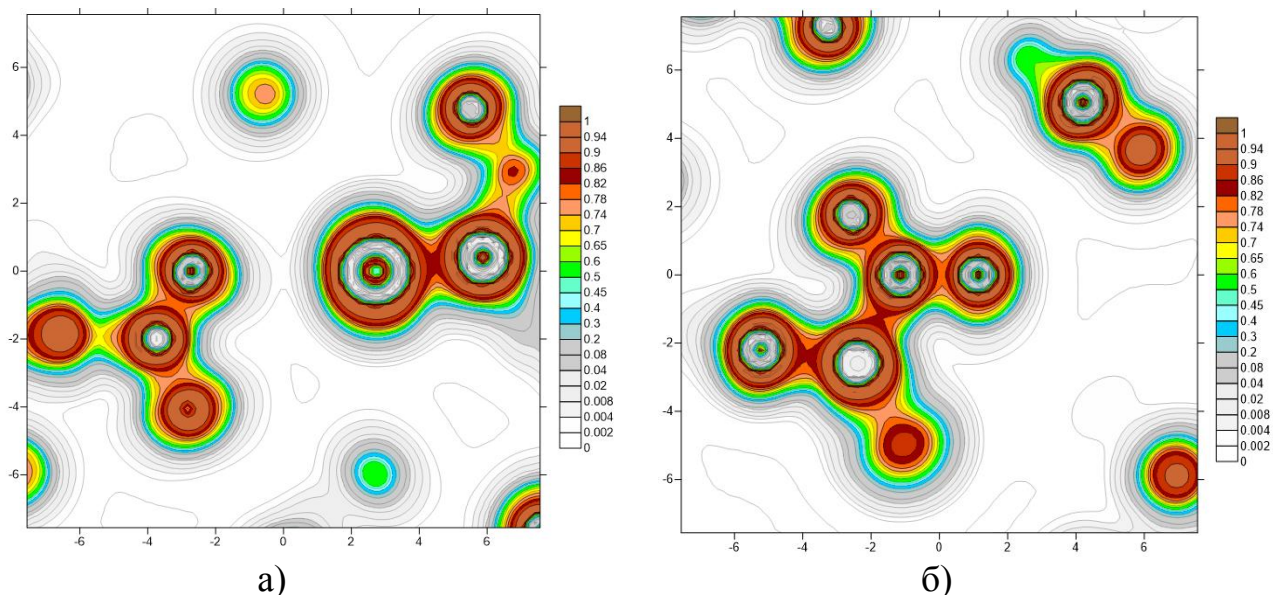


Рисунок 3.17 – Распределение функции показателя концентрации квантового давления (IQPF(r)) в плоскости  $O...Cl-C$  а) и в плоскости  $N-O...N'$  б)

Анализ карт IQPF(r) показал, что по мере удаления от  $\pi$ -дырки в направлении, перпендикулярном плоскости нитрогруппы, мы наблюдаем повышенные значения IQPF(r), чего не наблюдается для  $\sigma$ -дырки на атоме хлора при движении по лучу вдоль линии продолжения ковалентной связи  $C-Cl$ . Поведение функций IQPF(r) в виде 1D графиков вдоль линий взаимодействий  $O...N'$  и  $O...Cl$  (рисунок 3.18) не выявляют принципиальных различий при поведении функции вдоль галогенной или пниктогенной связей. Единственное существенное различие – это более широкий пик у внешней электронной оболочки атома хлора.

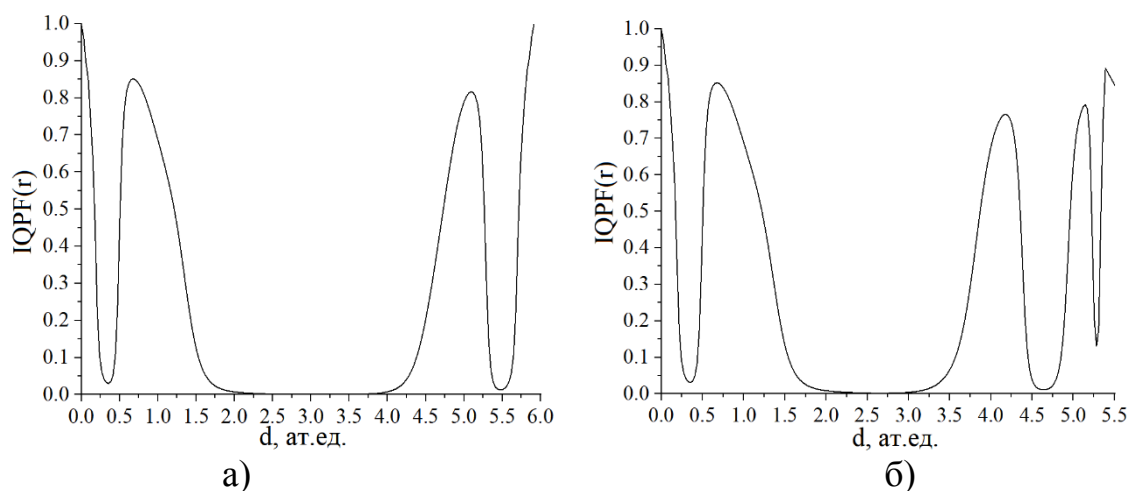


Рисунок 3.18 – Распределение значений функции IQPF(r) вдоль линии связи  $O...N'$  (а) и  $O...Cl$  (б)

На карте QEP(r) для  $\pi$ -дырки нитрогруппы (рисунок 3.19 (а)), в направлении, перпендикулярном ее плоскости, а также вдоль линии пниктогенной связи O...N, мы видим область повышенных отрицательных, более близких к нулю значений QEP(r). Выглядит это, как небольшой «холм» между двумя впадинами на поверхности отрицательных значений функции QEP(r). Это принципиально отличается от картины, наблюдаемой для  $\sigma$ -дырки атома хлора при движении вдоль галогенной связи Cl...O (рисунок 3.6 (б)). Для  $\sigma$ -дырки мы наблюдаем область пониженных отрицательных значений и двумерное распределение, напоминающее «впадину». На 1D картах QEP(r) мы наблюдаем заметную разницу между максимумами функций в области внешней оболочки атомов N и Cl (рисунок 3.20) – тех областей, которые соответствуют  $\sigma$ - и  $\pi$ -дыркам в их изолированных молекулах. Для атома N и, соответственно, области бывшей  $\pi$ -дырки, мы видим более высокие значения QEP(r), чем у атома хлора в области бывшей  $\sigma$ -дырки.

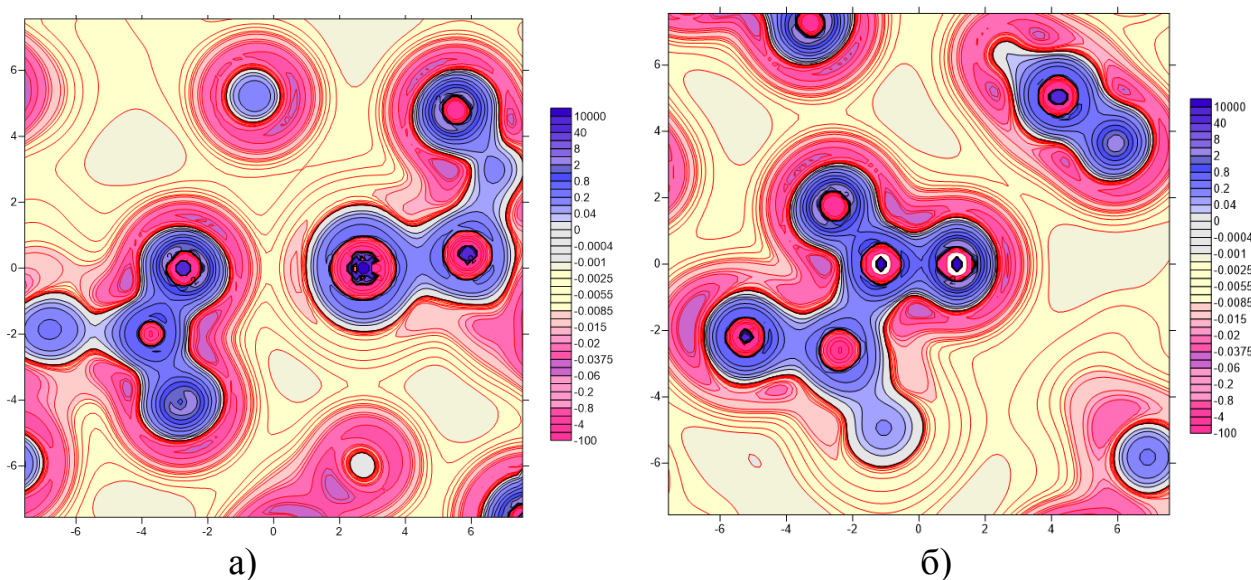


Рисунок 3.19 – Распределение функции квантового электронного давления (QEP) в плоскости O...Cl-C (а) и в плоскости N-O...N' (б)

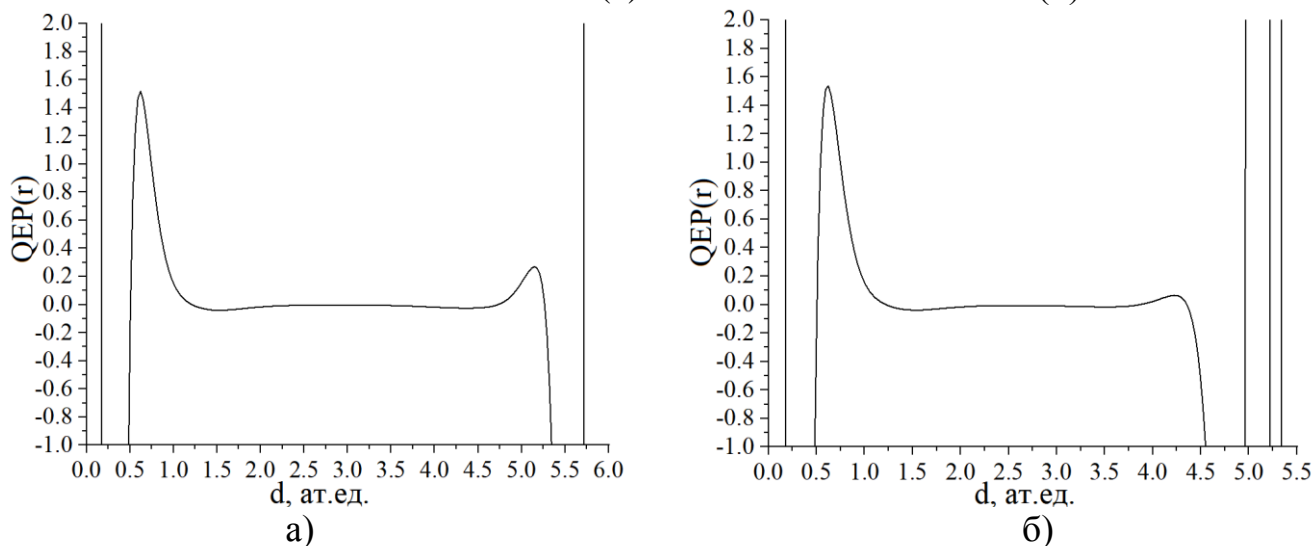


Рисунок 3.20 – Распределение значений функции  $QEP(r)$  вдоль линии связи  $O...N'$  (а) и  $O...Cl$  (б)

Также были рассчитаны значения  $QEP(r)$  и  $IQPF(r)$  в плоскостях  $N-O...N$  и  $O...Cl-C$  при внешнем гидростатическом давлении и построены карты соответствующих функций (приложения В, Г).

Анализ карт  $IQPF(r)$  и  $QEP(r)$  в плоскости  $O...Cl-C$  и  $N-O...N'$  малоинформативен. При увеличении внешнего давления наблюдали сближение взаимодействующих молекул в кристалле и укорачивание длин связей  $O...N'$  и  $O...Cl$ .

Значения минимумов функций вблизи внешних электронных оболочек атомов азота, кислорода и хлора вдоль линии связи преимущественно непостоянны и «колеблются». Однако можно сказать, что значение минимума функции  $QEP(r)$  вблизи внешней оболочки кислорода в случае  $O...N'$  связи увеличилось с увеличением давления, а в случае  $O...Cl$  – уменьшилось (рисунок 3.21). При этом значение минимума функции  $QEP(r)$  вблизи внешней оболочки азота в случае  $O...N'$  связи уменьшилось, а вблизи внешней оболочки хлора в случае  $O...Cl$  связи увеличилось (рисунок 3.22). Подобные «колебания» значений можно объяснить частичным изменением взаимной ориентации взаимодействующих молекул при внешнем давлении.

Значение минимума функции  $IQPF(r)$  вблизи внешней оболочки кислорода в случае пниктогенной связи непостоянно растет, а в случае галогенной связи – непостоянно уменьшается (рисунок 3.23). Вблизи внешней оболочки азота и кислорода же можно наблюдать падение значений минимума  $IQPF(r)$  (рисунок 3.24). Колебания также основаны на смещении линии связи при увеличении давления.

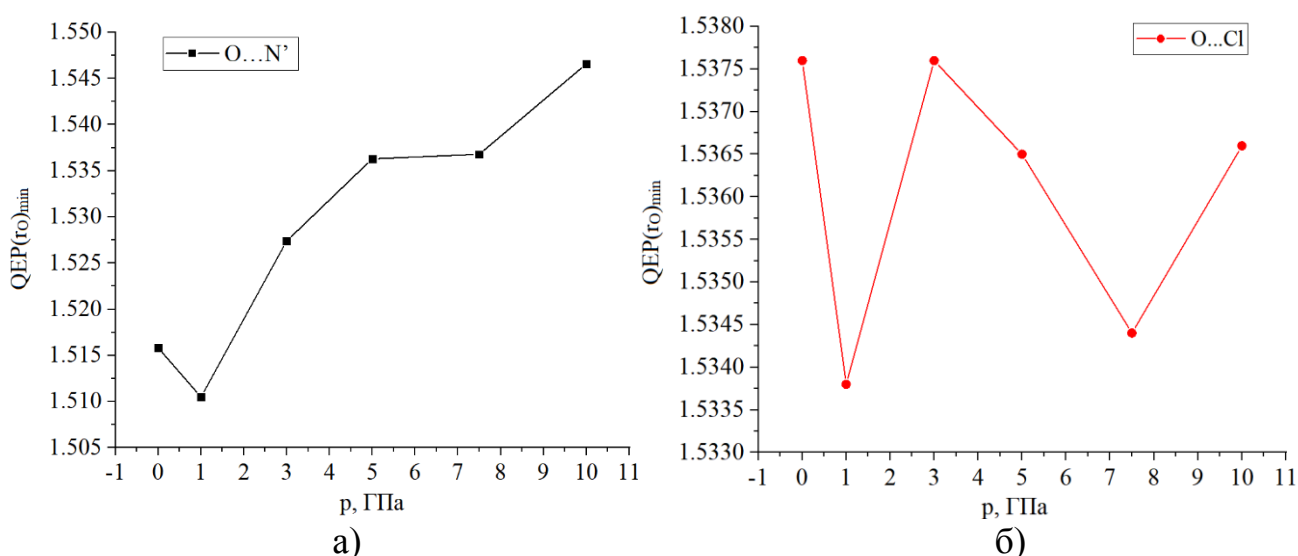


Рисунок 3.21 – Графики зависимости значений минимума функции  $QEP(r)_{min}$  вблизи внешней электронной оболочки атома кислорода от внешнего давления в случае пниктогенной связи (а) и галогенной связи (б)



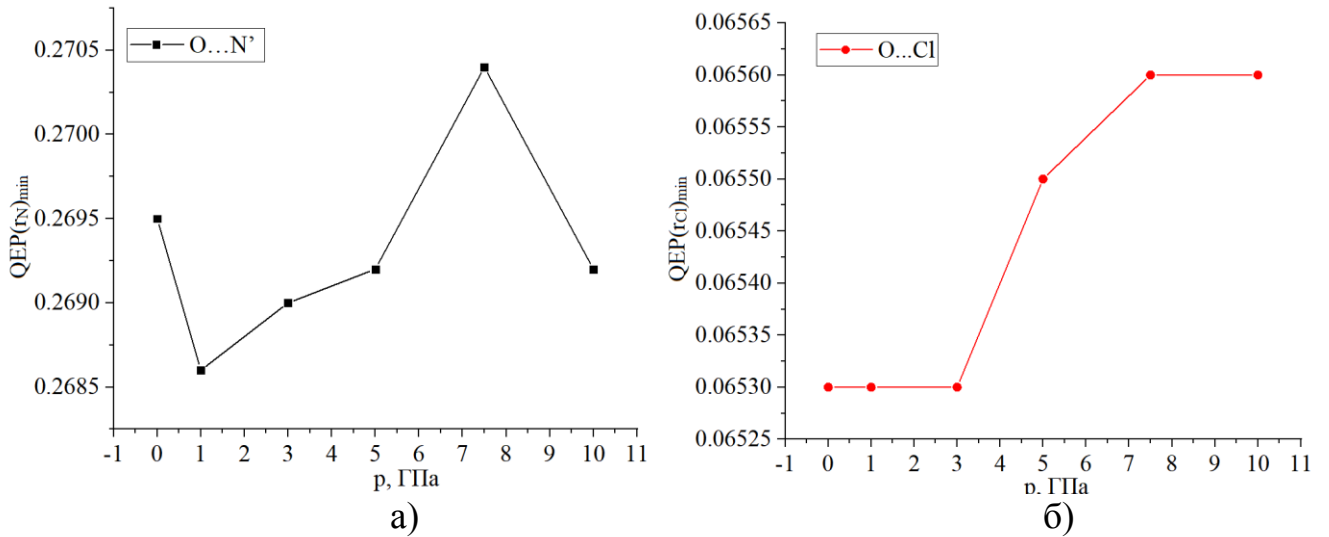


Рисунок 3.22 – Графики зависимости значений минимума функции  $QEP(r)_{\min}$  вблизи внешней электронной оболочки атомов азота и хлора от внешнего давления в случае пниктогенной связи (а) и галогенной связи (б)

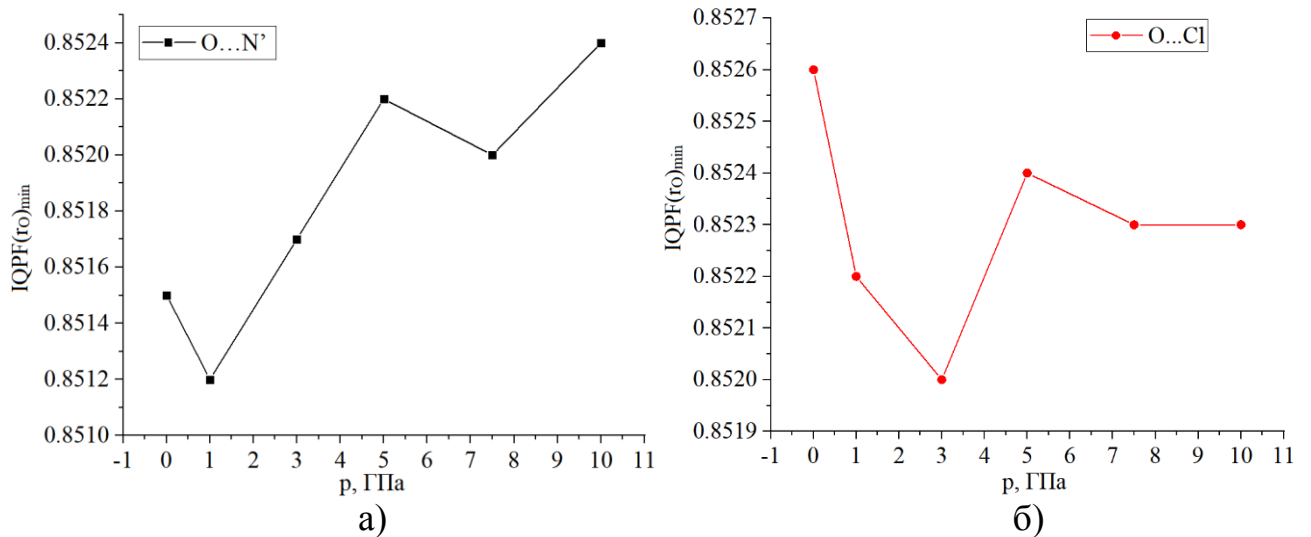


Рисунок 3.23 – Графики зависимости значений минимума функции  $IQPF(r)_{\min}$  вблизи внешней электронной оболочки атома кислорода и хлора от внешнего давления в случае пниктогенной связи (а) и галогенной связи (б)

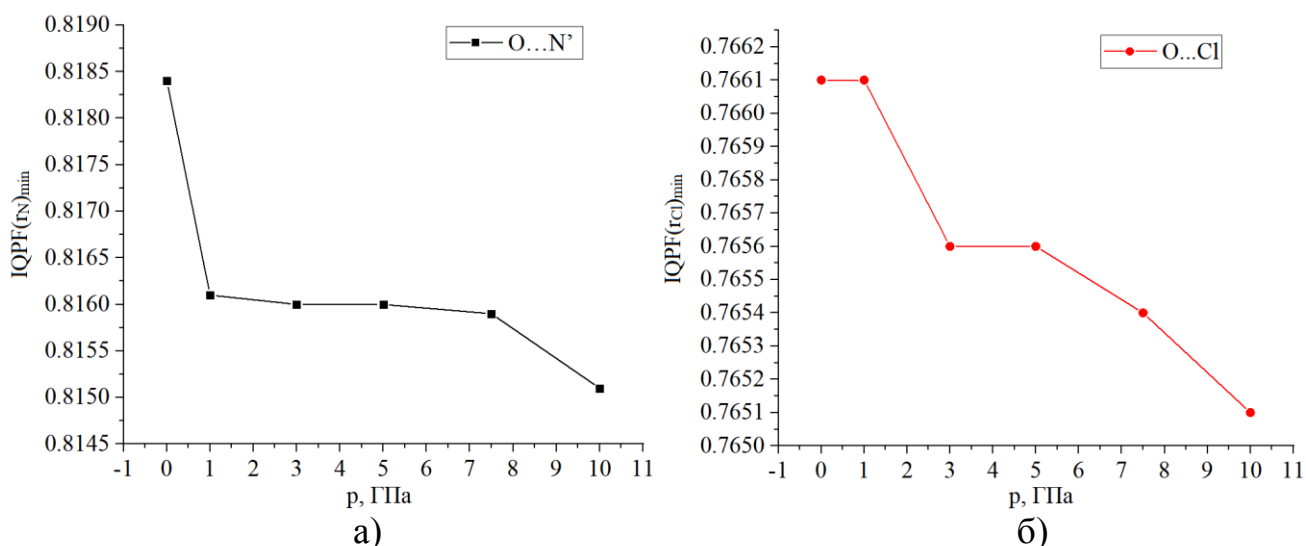


Рисунок 3.24 – Графики зависимости значений минимума функции  $IQPF(r)_{\min}$  вблизи внешней электронной оболочки атомов азота и хлора от внешнего давления в случае пниктогенной связи (а) и галогенной связи (б)

Также были рассчитаны значения минимумов функций лапласиана электронной плотности  $\nabla^2\rho(r)$  и электронной плотности  $\rho(r_{\text{bcp}})$  и их положений вдоль линии связей  $O...N'$  и  $O...Cl$  при внешнем гидростатическом давлении (таблицы Б.1 – Б.2). В случае функции лапласиана электронной плотности, значения минимумов также «колеблются» с увеличением давления, но в результате значения минимумов вблизи внешней электронной оболочки атомов азота и кислорода в случае  $O...N'$  связи уменьшились, а вблизи внешней электронной оболочки атомов кислорода и хлора в случае  $O...Cl$  связи значения увеличились. Таким образом, при давлении в 10 ГПа в пниктогенной связи электронная плотность больше сконцентрирована вблизи атомных ядер, чем при давлении в 0 ГПа, а в галогенной связи – концентрации электронной плотности вблизи атомных ядер упала. Это может также быть объяснимо искривлением ориентации молекул при сжатии, так как значения изменяются неравномерно.

На основе локальных характеристик в критических точках связи  $O...N'$  и  $O...Cl$  были рассчитаны значения функций квантового электронного давления  $QEP(r_{\text{bcp}})$  и показателя концентрации квантового давления  $IQPF(r_{\text{bcp}})$  в критических точках связи (3,-1) (таблица 3.6 – 3.7).

Таблица 3.6 – Локальные свойства плотности в критической точке связи  $O...Cl$  при внешнем гидростатическом давлении

р, ГПа	$\rho(r_{\text{bcp}})$	$\nabla^2\rho(r_{\text{bcp}})$	$g(r_{\text{bcp}})$	$QEP(r_{\text{bcp}})$	$IQPF(r_{\text{bcp}})$
0	0,01287	0,05136	0,01135	-0,00724	0,00177
1	0,01520	0,06066	0,01351	-0,00852	0,00252
3	0,01870	0,07533	0,01689	-0,01051	0,00378
5	0,02146	8,73820	0,01965	-0,01213	0,00487
7.5	0,02439	0,10039	0,02265	-0,01385	0,00610

10	0,02693	0,11184	0,02532	-0,01536	0,00724
----	---------	---------	---------	----------	---------

Таблица 3.7 – Локальные свойства плотности в критических точках связей O...N' при внешнем гидростатическом давлении

p, ГПа	$\rho(r_{\text{вср}})$	$\nabla^2\rho(r_{\text{вср}})$	$g(r_{\text{вср}})$	QEP( $r_{\text{вср}}$ )	IQPF( $r_{\text{вср}}$ )
0	0,00539	0,02222	0,00469	-0,00317	0,00018
1	0,00660	0,02659	0,00569	-0,00379	0,00034
3	0,00843	0,03362	0,00726	-0,00478	0,00066
5	0,00988	3,95790	0,00857	-0,00561	0,00096
7.5	0,01139	0,04617	0,01000	-0,00653	0,00130
10	0,01269	0,05215	0,01129	-0,00736	0,00161

На основе полученных значений QEP( $r_{\text{вср}}$ ) и IQPF( $r_{\text{вср}}$ ) были построены графики зависимостей этих значений от внешнего давления (рисунок 3.25 – 3.26). Анализ полученных зависимостей показал, что для галогенной связи O...Cl значения квантового электронного давления в критических точках QEP( $r_{\text{вср}}$ ) при внешнем давлении более отрицательные, чем для пниктогенных связей O...N'. Это говорит о том, что галогенная связь сильнее стремится к сжатию при внешнем давлении, чем пниктогенная связь. Возможно, данное стремление к сжатию обусловлено стремлением к образованию ковалентной связи.

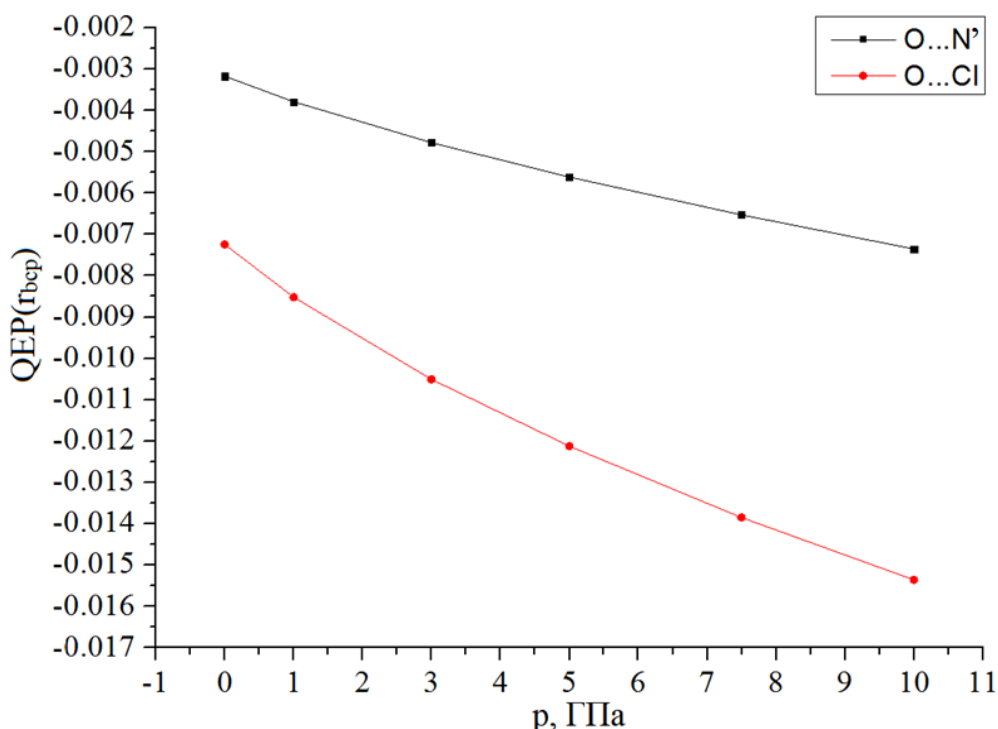


Рисунок 3.25 – График зависимости значений квантового электронного давления в критических точках связи O...N' и O...Cl от внешнего давления

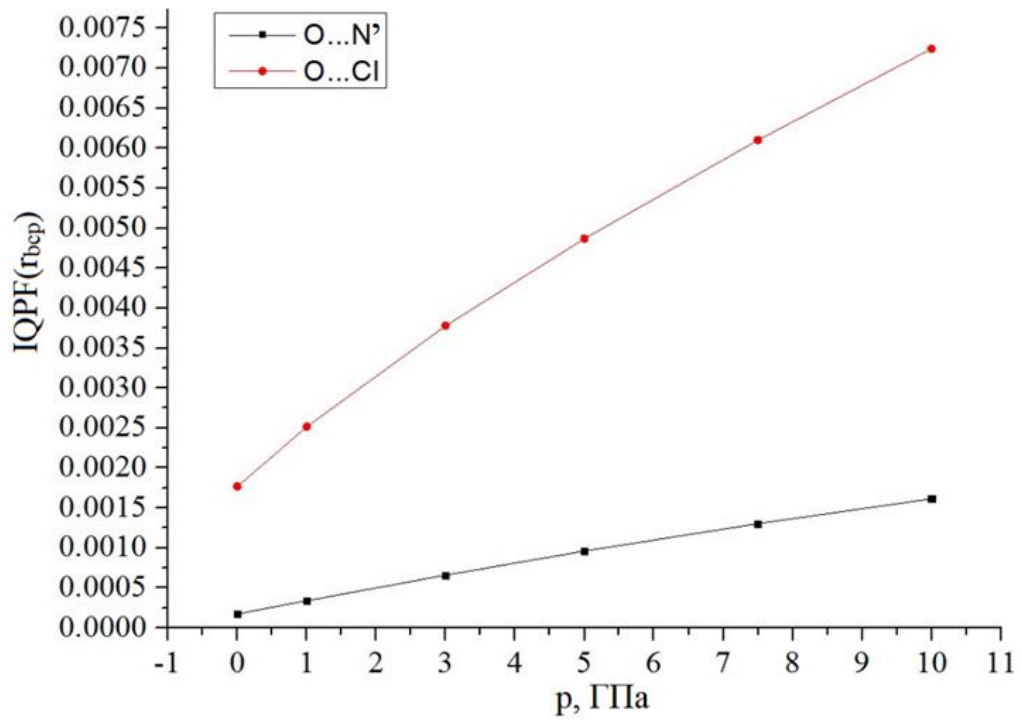


Рисунок 3.26 – График зависимости значений показателя концентрации квантового давления в критических точках связи O...N' и O...Cl от внешнего давления

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований в работе сделаны следующие выводы.

1. Для всех исследуемых коротких контактов  $O...N'$  минимум электронной плотности вдоль линии связи находится ближе к атому  $N'$ , а минимум электростатического потенциала расположен ближе к атому  $O$ . Это значит, что атом  $N$  предоставляет свой электрофильный сайт и выполняется необходимое (но не достаточное) условие того, что данное взаимодействие может быть отнесено к *пниктогенным* связям.

2. Взаимодействия «идеализированной» ориентации и ориентации типа «стэкинг» можно разделить на основе следующих найденных критериев: значения и относительного положения минимума  $\nabla^2\rho(r_O)$ , отвечающего внешней электронной оболочке, а также с помощью относительного положения минимума электростатического потенциала  $\phi(r)_{\min}$  вдоль линии, соединяющей ядра атомов  $O...N'$ .

3. Более глубокие минимумы лапласиана электронной плотности  $\nabla^2\rho(r_O)$ , отвечающие внешней электронной оболочке  $O$  наблюдаются в газовой фазе, что говорит о том, что в кристалле с «идеализированной» ориентацией нитрогрупп данный атом  $O$  расходует свою ЭП для участия в нековалентных взаимодействиях. Для атома  $N$  наблюдается обратная картина: более отрицательные минимумы  $\nabla^2\rho(r_N)$  в кристалле, а не в газовой фазе. Для большей части структур с ориентацией нитрогрупп типа «стэкинг» значения минимума  $\nabla^2\rho(r_N)$ , наоборот, более глубокие в газовой фазе. Это говорит о том, что при ориентации «стэкинг» электронной плотности  $\pi$ -дырки атома  $N$  относительно сильно делокализована.

4. Кривизна квантового электронного давления  $QEP(r)$  обнаруживает заметные различия в своем поведении для областей галогенной связи  $O...Cl$  и двух пниктогенных связей  $O...N'$  в области электрофильных сайтов  $Cl$  и  $N$ . Для атома  $N$  и, соответственно, в области бывшей  $\pi$ -дырки, мы видим пик  $QEP$ , а у атома  $Cl$  в области бывшей  $\sigma$ -дырки – наоборот, образуется область относительно пониженных значений.

5. Значения  $QEP(r_{bcp})$  в критических точках  $(3,-1)$  электронной плотности галогенной  $O...Cl$  связи при увеличении внешнего гидростатического давления более отрицательные, чем пниктогенной  $O...N'$  связи, что говорит о большем сопротивлении к сжатию последней.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Legon, A.C. Tetrel, Pnictogen and Chalcogen Bonds Identified in the Gas Phase before they had Names: A Systematic Look at Non-covalent Interactions / A.C. Legon // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – V. 19, N 23. – P. 14884–14896.
- 2 Naming Interactions from the Electrophilic Site / G. Cavallo, P. Metrangolo, T. Pilati et al. // *Cryst. Growth Des.* – 2014. – V. 14, N 6. – P. 2697–2702.
- 3 Definition of the halogen bond / G.R. Desiraju, P.S. Ho, L. Kloo et al. // *Pure Appl. Chem.* – 2013. – V. 85, N 8. – P. 1711–1713.
- 4 Горст, А.Г. Изготовление нитросоединений / А.Г. Горст. – М.: Оборонкнига, 1940. – 452 с.
- 5 Reed, A.E. Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint / A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold // *Chem. Rev.* – 1988. – V. 88, N 6. – P. 899–926.
- 6 Bader, R.F.W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory / R.F.W. Bader // Clarendon Press. – 1990. – V. 22. – P. 438.
- 7 Edward, G.M. Calculated Surface Electrostatic Potentials of Molecular Sieve Models Containing SiO<sub>4</sub>, AlO<sub>4</sub> and PO<sub>4</sub> Units / G.M. Edward, J.S. Murray, P. Politzer // *J. Mol. Graphics.* – 1994. – V. 12, N 3. – P. 169–171.
- 8 Becke, A.D. A Simple Measure of Electron Localization in Atomic and Molecular Systems / A.D. Becke, K.E. Edgecombe // *J. Chem. Phys.* – 1990. – V. 92, N 9. – P. 5397–5403.
- 9 Silvi, B. Classification of Chemical Bonds Based on Topological Analysis of Electron Localization Functions / B. Silvi, A. Savin // *Nature.* – 1994. – V. 371, N 6499. – P. 683–686.
- 10 Electron Density Shift Description of Non-Bonding Intramolecular Interactions / G. Sanchez-Sanz, C. Trujillo, I. Alkorta et al. // *Comput. Theor. Chem.* – 2012. – V. 991, N 3. – P. 124–133.
- 11 Intramolecular Pnictogen Interactions in Phosphorus and Arsenic Analogues of Proton Sponges / G. Sanchez-Sanz, C. Trujillo, I. Alkorta et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16, N 30. – P. 15900–15909.
- 12 Competition between Intramolecular Hydrogen and Pnictogen Bonds in Protonated Systems / G. Sanchez-Sanz, C. Trujillo, I. Alkorta et al. // *Theor. Chem. Acc.* – 2016. – V. 135, N 5. – P. 140.
- 13 Modulating Intramolecular P · · · N Pnictogen Interactions / G. Sanchez-Sanz, C. Trujillo, I. Alkorta et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – V. 18, N 13. – P. 9148–9160.
- 14 Pnictogen Bonding in Pyrazine•PnX<sub>5</sub> (Pn = P, As, Sb and X = F, Cl, Br) complexes / J. Fanfrik, W. Zierkiewicz, P. Scee et al. // *J. Mol. Model.* – 2017. – V. 23, N 11. – P. 328.
- 15 Fanfrik, J. Dihalogen and Pnictogen Bonding in Crystalline Icosahedral Phosphaboranes / J. Fanfrik, D. Hnyk // *Crystals.* – 2018. – V. 8, N 10. – P. 390.
- 16 Evidence for Phosphorus Bonding in Phosphorus Trichloride–Methanol Adduct: A Matrix Isolation Infrared and ab Initio Computational Study / P.R. Joshi,

N. Ramanathan, K. Sundararajan et al. // *J. Phys. Chem.* – 2015. – V. 119, N 14. – P. 3440–3451.

17 Scilabra, P. Fluorinated Elements of Group 15 as Pnictogen Bond Donor Sites / P. Scilabra, G. Terraneo, G. Resnati // *J. Fluor. Chem.* – 2017. – V. 203, N 11. – P. 62–74.

18 Bauza, A.  $\pi$ -Hole Interactions at Work: Crystal Engineering with Nitro-Derivatives / A. Bauza, T.J. Mooibroek, A. Frontera // *CrystEngComm.* – 2017. – V. 19, N 14. – P. 1933–1937.

19 Bauza, A. Directionality of  $\pi$ -Holes in Nitro Compounds / A. Bauza, T.J. Mooibroek, A. Frontera // *ChemComm.* – 2015. – V. 51, N 8. – P. 1491–1493.

20 Bauza, A.  $\text{NO}_3^-$  Anions Can Act as Lewis Acid in the Solid State / A. Bauza, T.J. Mooibroek, A. Frontera // *Nat. Commun.* – 2017. – V. 8, N 2. – P. 14522.

21 Bauza, A. T.J.  $\pi$ -Hole Interactions Involving Nitro Compounds: Directionality of Nitrate Esters / A. Bauza, A. Frontera, T.J. Mooibroek // *Crys. Growth Des.* – 2016. – V. 16, N 9. – P. 5520–5524.

22 Halogen, Chalcogen and Pnictogen Interactions in  $(\text{XNO}_2)_2$  Homodimers (X = F, Cl, Br, I) / C. Trujillo, G. Sanchez-Sanz, I. Alkorta et al. // *New J. Chem.* – 2015. – V. 39, N 9. – P. 6791–6802.

23 Testing Soft Donor-Acceptor Intermolecular Interactions with High Pressure / F. Montisci, A. Lanza, N. Casati et al. // *Acta Cryst. A.* – 2016. – V. 72, N 8. – P. 400.

24  $\text{NO}_2 \cdots \text{NO}_2$  Contacts under Compression: Testing the Forces in Soft Donor-Acceptor Interactions / F. Montisci, A. Lanza, N. Casati et al. // *Cryst. Growth Des.* – 2018. – V. 18, N 12. – P. 7579–7589.

25 Theoretical Insights into the p-Hole Interactions in the Complexes Containing Triphosphorus Hydride ( $\text{P}_3\text{H}_3$ ) and Its Derivatives / Y. Wang, X. Li, Y. Zeng et al. // *Acta Cryst. B.* – 2017. – V. 73, N 2. – P. 195–202.

26 Stewart, R.F. On the Mapping of Electrostatic Properties from Bragg Diffraction Data / R.F. Stewart // *Chem. Phys. Lett.* – 1979. – V. 65, N 2. – P. 335–342.

27 Politzer, P. In *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials* / P. Politzer, D.G. Truhlar. – Plenum Press, 1981. – P. 473.

28 Properties of atoms in molecules: atomic volumes / R.F.W. Bader, M.T. Carroll, J.R. Cheeseman et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – V. 109, N 26. – P. 7968–7979.

29 Politzer, P. An Overview of Strengths and Directionalities of Noncovalent Interactions:  $\sigma$ -Holes and  $\rho$ -Holes / P. Politzer, J.S. Murray // *Crystals.* – 2019. – V. 9, N 3. – P. 165.

30 Politzer, P. *Molecular Electrostatic Potentials and Chemical Reactivity* / P. Politzer, J.S. Murray // *Rev. Comp. Chem.* – 1991. – V. 2, N 1. – P. 273–312.

31 Wheeler, S.E. Through-Space Effects of Substituents Dominate Molecular Electrostatic Potentials of Substituted Arenes / S.E. Wheeler, K.N. Houk // *J. Chem. Theory Comput.* – 2009. – V. 5, N 9. – P. 2301–2312.

32 Murray, J.S. *Molecular Electrostatic Potentials and Noncovalent Interactions* / J.S. Murray, P. Politzer // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* – 2017. – V. 7, N 7. – P. 1326.

- 33 Politzer, P.  $\sigma$ -Holes and  $\pi$ -Holes: Similarities and Differences / P. Politzer, J.S. Murray // *J. Comput. Chem.* – 2017. – V. 39, N 9. – P. 464–471.
- 34 Politzer, P.  $\sigma$ -Hole Interactions: Perspectives and Misconceptions / P. Politzer, J.S. Murray // *Crystals.* – 2017. – V. 7, N 7. – P. 212.
- 35  $\sigma$ -Holes,  $\pi$ -Holes and Electrostatically-Driven Interactions / J.S. Murray, P. Lane, T. Clark et al. // *J. Mol. Model.* – 2012. – V. 18, N 2. – P. 541–548.
- 36 Politzer, P. Halogen Bonding and Other  $\sigma$ -Hole Interactions: A Perspective / P. Politzer, J.S. Murray // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15, N 27. – P. 11178–11189.
- 37 Bauza, A. The Bright Future of Unconventional  $\sigma$  /  $\pi$ -Hole Interactions / A. Bauza, T.J. Mooibroek, A. Frontera // *ChemPhysChem.* – 2015. – V. 16, N 12. – P. 2496–2517.
- 38 The  $\sigma$ -Hole Revisited / P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – V. 19, N 48. – P. 32166–32178
- 39 Stevens, E.D. Experimental Electron Density Distributions of Molecular Chlorine / E.D. Stevens // *Mol. Phys.* – 1979. – V. 37, N 8. – P. 27–45.
- 40 Row, T.N.G. Directional Preferences of Nonbonded Atomic Contacts with Divalent Sulfur in Terms of Its Orbital Orientations. 2. S—S Interactions and Nonspherical Shape of Sulfur in Crystals. / T.N.G. Row, R. Parthasarathy // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – V. 103, N 2. – P. 477–479.
- 41 Nyburg, S.C. A Revision of Van der Waals Atomic Radii for Molecular Crystals: N, O, F, S, Cl, Se, Br and I Bonded to Carbon / S.C. Nyburg, C.H. Faerman // *Acta Cryst. B.* – 1985. – V. 41, N 4. – P. 274–279.
- 42 Ikuta, S. Anisotropy of Electron Density Distribution Around Atoms in Molecules: N, P, O and S Atoms / S. Ikuta // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* – 1990. – V. 205, N 2. – P. 191–201.
- 43 Topological Definition of Crystal Structure Determination of the Bonded Interactions in Solid Molecular Chlorine / V.C. Tsirelson, P.F. Zou, T.H. Tang et al. // *Acta Cryst. A.* – 1995. – V. 51, N 2. – P. 143–153.
- 44 Politzer, P. Halogen Bonding: An Interim Discussion / P. Politzer, S. Murray // *ChemPhysChem.* – 2013. – V. 14, N 2. – P. 278–294.
- 45 Shields, Z. Directional Tendencies of Halogen and Hydrogen Bonding / Z. Shields, J.S. Murray, P. Politzer // *Int. J. Quantum Chem.* – 2010. – V. 110, N 15. – P. 2823–2832.
- 46 Halogen Bonding Based Recognition Processes: A World Parallel to Hydrogen Bonding / P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati et al. // *Acc. Chem. Res.* – 2005. – V. 38, N 5. – P. 386–395.
- 47 Scilabra, P. The Chalcogen Bond in Crystalline Solids: A World Parallel to Halogen Bond / P. Scilabra, G. Terraneo, G. Resnati // *Acc. Chem. Res.* – 2019. – V. 52, N 5. – P. 1313–1324.
- 48 Bader, R.W.F. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* / R.W.F. Bader. – USA: Oxford University Press, 1994. – P. 23.
- 49 Bader, R.F.W. *A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications* / R.F.W. Bader // *Chem. Rev.* – 1991. – V. 91, N 5. – P. 893–928.



- 50 Bader, R.F.W. The Quantum Mechanical Basis for Conceptual Chemistry / R.F.W. Bader // *Monatsh. Chem.* – 2005. – V. 136, N 6. – P. 819–854.
- 51 Bader, R.F.W. Atoms in Molecules / R.F.W. Bader // *Enc. Comp. Chem.* – 1998. – V. 1, N 1. – P. 64–86.
- 52 Bader, R.F.W. The Characterization of Atomic Interactions / R.F.W. Bader, H. Essen // *J. Chem. Phys.* – 1984. – V. 80, N 5. – P. 1943.
- 53 Pathak, R.K. Critical Indices for High – Tc Superconductors / R.K. Pathak, P.V. Panat // *Phys. Rev. B.* – 1990. – V. 41, N 7. – P. 4749–4751.
- 54 Quantitative Analysis of the Electrostatic Potential in Rock-Salt Crystals Using Accurate Electron Diffraction Data / V.G. Tsirelson, A.S. Avilov, G.G. Lepeshov et al. // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105, N 21. – P. 5068–5074.
- 55 Halogen Bonding and Other Iodine Interactions in Crystals of Dihydrothiazolo(oxazino)quinolinium Oligoiodides from the Electron-Density Viewpoint / E.V. Bartashevich, I.D. Yushina, A.I. Stash et al. // *Cryst. Growth Des.* – 2014. – V. 14, N 11. – P. 5674–5684.
- 56 Topological Properties of the Electrostatic Potential in Weak and Moderate N...H Hydrogen Bonds / I. Mata, E. Molins, I. Alkorta et al. // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – V. 111, N 28. – P. 6425–6433.
- 57 Mata, I. Zero-Flux Surfaces of the Electrostatic Potential: The Border of Influence Zones of Nucleophilic and Electrophilic Sites in Crystalline Environment / I. Mata, E. Molins, E. Espinosa // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – V. 111, N 39. – P. 9859–9870.
- 58 Electrostatics at the Origin of the Stability of Phosphate-Phosphate Complexes Locked by Hydrogen Bonds / I. Mata, I. Alkorta, E. Molins et al. // *ChemPhysChem.* – 2012. – V. 13, N 6. – P. 1421–1424.
- 59 Dreizler R.M. Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem / R.M. Dreizler, E.K.U. Gross. – New York: Springer-Verlag, 1990. P. 302.
- 60 Tao, J. Quantum Stress Focusing in Descriptive Chemistry / J. Tao, G. Vignale, I.V. Tokatly // *Physical Review Letters.* – 2008. – V. 100, N 20. – P. 206405.
- 61 Tokatly, I.V. Quantum Many-Body Dynamics in a Lagrangian Frame: I. Equations of motion and conservation laws / I. V. Tokatly // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 71, N 6. – P. 165104.
- 62 Tsirelson, V.G. Quantum Pressure Focusing in Solids: a Reconstruction from Experimental Electron Density / V.G. Tsirelson, A.I. Stash, V. Tokatly // *Acta Cryst. Section B.* – 2019. – V. 75, N 2. – P. 201–209.
- 63 The Cambridge Structural Database / C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot et al. // *Acta Cryst. B.* – 2016. – V. 72, N 4. – P. 171–179.
- 64 CRYSTAL14 User's Manual / R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti et al. – Torino: University of Torino, 2014. – P. 382.
- 65 SUSU Supercomputer Resources for Industry and Fundamental Science / P. Kostenetskiy, P. Semenikhina. – Chelyabinsk: Global Smart Industry Conference (GloSIC), 2018. – P. 1–7.

- 66 General Atomic and Molecular Electronic Structure System / M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz et al. // *J. Comp. Chem.* – 1993. – V. 14 N 11. – P. 1347–1363.
- 67 Topond14 User's Manual / C. Gatti, S. Casassa. – Torino: University of Torino, 2014. – P. 53.
- 68 Lu, T. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer / T. Lu, F. Chen // *J. Comp. Chem.* – 2012. – V. 33, N 5. – P. 580–592.
- 69 Tonogaki, M. Electron-Density Distribution in Crystals of p-Nitrobenzene Derivatives / M. Tonogaki, T. Kawata, S. Ohba // *Acta Cryst. B.* – 1993. – V. 49, N 3. – P. 1031–1039.
- 70 Glidewell, C. Isomers and Polymorphs of (*E,E*)-1,4-Bis(nitrophenyl)-2,3-diaza-1,3-butadienes / C. Glidewell, J.N. Low, J.M.S. Skakle, J.L. Wardell // *Acta Cryst. B.* – 2006. – V. 62, N 8. – P. 666–675.
- 71 Jing, L.H. (*E*)-1-Nitro-4-(2-nitroethenyl)benzene / L.H. Jing // *Acta Cryst. E.* – 2009. – V. 65, N 11. – P. 2809.
- 72 Bonati, F. X-ray Crystal Structure of Bis(4-nitropyrazol-1-yl)methane, and Some Empirical Rules Concerning the Bond Angles in Pyrazoles / F. Bonati, B. Bovio // *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* – 1990. – V. 20, N 3. – P. 233–244.
- 73 Energetic 1,2,5- Oxadiazolo- Pyridazine and Its N- Oxide / Y. Tang, C. He, G.H. Imler et al. // *Chemistry.* – 2017. – V. 23, N 60. – P. 15022–15025.
- 74 Energetic Aminated-Azole Assemblies from Intramolecular and Intermolecular N-HO and N-HN Hydrogen Bonds / C. He, P. Yin, L.A. Mitchel et al. // *Chem. Commun. (Camb.)* – 2016. – V. 52, N. 52. – P. 8123–8126.
- 75 Halges, R. Energetic High-Nitrogen Compounds: 5-(Trinitromethyl)-2H-tetrazole and -tetrazolates, Preparation, Characterization, and Conversion into 5-(Dinitromethyl)tetrazoles / R. Halges, K.O. Christe // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52, N 12. – P. 7249–7260.
- 76 Experimental and Theoretical Study of the Structure of N,N-Dimethyl-4-nitroaniline Derivatives as Model Compounds for Non-Linear Optical organic materials / O.Y. Borbulevych, R.D. Clark, A.Romero et al. // *J. Mol. Struct.* – 2002. – V. 604, N 1. – P. 73–86.
- 77 Nitropyrazoles / A.A. Zaitsev, T.I. Cherkasova, I.L. Dalinger et al. // *Russ. Chem. Bull.* – 2007. – V. 56. N 9. – P. 2074–2084.
- 78 Bracuti, A.J. Crystal Structure of 4,5-Dinitroimidazole (45DNI) / A.J. Bracuti // *J. Chem. Crystallogr.* – 1998. – V. 28, N 5. – P. 367–371.
- 79 Chlorotrinitromethane and Its Exceptionally Short Carbon–Chlorine Bond / M. Gobel, B.H. Tchitchanov, J.S. Murray et al. // *Nat. Chem.* – 2009. – V. 1, N 3. – P. 229–235
- 80 Unsymmetrically Substituted Furoxans. Part 6. 3-Nitro-4-phenylfuroxan: Reaction with Sodium Methoxide and X-ray Structural Analysis / R. Calvino, A. Gasco, A. Serafino et al. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1981. – V. 2, N 9. – P. 1240–1242.

81 Wade, P.A. Polynitro-Substituted Strained-Ring Compounds. Synthesis, Mechanism of Formation, and Structure of trans-Dinitrocyclopropanes / P.A. Wade, W.P. Dailey, P.J. Carroll // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – V. 109, N 18. – P. 5452–5456.

82 Chen, J.M. 5-(4-Nitrobenzyl)-1H-1,2,3,4-tetrazole / J.M. Chen, H. Zhao // *Acta Cryst. E.* – 2010. – V. 66, N 11. –P. 2989.

83 Bracuti, A.J. Crystal Structure of 2,4-Dinitroimidazole (24DNI) / A.J. Bracuti // *J. Chem. Crystallogr.* – 1995. – V. 25, N 10. – P. 627–627.

## ABSTRACT

Sobalev S.A. Electronic characteristics of nitrogroups forming pnictogen bonds in organic crystals - Chelyabinsk: SUSU, ET-241, 2019. - 68 p., 27 fig., 8 tables, 83 references, 4 app.

Nitrogroups, pnictogen bonds, electrostatic potential, electron density,  $\pi$ -hole, quantum electron pressure.

The research objects are the crystal structures of nitrocompounds, containing intermolecular O...N' interactions of the «idealized» type – falling under the definition of the pnictogen bond, because the electrophilic site provides a nitrogen atom. Such pnictogen bonds were compared with interactions of neighboring nitrogroups of the «stacking» type, for which it was important to establish whether the necessary criterion for assigning them to pnictogen bonds is fulfilled for them. The crystal structure of trinitrochloromethane containing pnictogen O...N' and halogen O...Cl bonds was also considered.

The aim of the study is to analyze of the electronic properties of non-covalent interactions formed by the nitrogen atom of the nitrogroup to characterize pnictogen bonds under conditions of different orientations of the neighboring nitrogroups in crystals of organic nitrocompounds.

In order to achieve the research aim the following objectives have been met:

- literature review on the research problem and the CSD database was analyzed to search for nitro compounds with intermolecular O...N' interactions of the «idealized» type and stacking type was conducted;

- the equilibrium geometry of 15 selected crystals and 12 isolated molecules by quantum chemical calculations using the B3LYP / 6-31G(d,p) methods was localized;

- the quantum-topological characteristics of electron density for O...N' bonds, the functions of electrostatic potential and electron density were calculated along O...N' interactions for analyzed nitro compounds to verify the electronic criterion based on disposition of electrostatic potential minima and electron density were calculated;

- the calculation and analysis of the functions of quantum electron pressure (QEP) and the index of quantum pressure focusing (IQPF) in a crystal of trinitrochloromethane (RUBSUD) with external hydrostatic compression of 1, 3, 5, 7.5 and 10 GPa were performed.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблицы со значениями минимумов функций лапласиана электронной плотности, электростатического потенциала и электронной плотности, и их положений вдоль связей O...N'.

Таблица А.1 – Значения минимумов исследуемых функций вдоль связи O...N'

Рефкод	$\nabla^2\rho(r_O)$ , ат.ед.	$\nabla^2\rho(r_B)$ , ат.ед.	$\nabla^2\rho(r_N)$ , ат.ед.	$\rho(r)_{\min}$ , ат.ед.	$\varphi(r)_{\min}$ , ат.ед.	$r(O...N')$ , Å
BABRIF	-6,6728	0,0262	-0,9494	0,0067	-0,2581	3,1150
CEDMUV	-6,3932	0,0358	-0,9031	0,0094	-0,2907	2,8700
DNITBZ02	-6,8217	0,0339	-0,9234	0,0091	-0,2838	2,9060
PELMOJ	-6,3911	0,0350	-0,9057	0,0092	-0,2794	2,8940
PUGQOY	-6,6359	0,0397	-0,9111	0,0105	-0,2788	2,8250
PUGQOY	-6,4416	0,0414	-0,9175	0,0108	-0,2760	2,8010
PUGQOY	-6,0258	0,0417	-0,9074	0,0108	-0,2749	2,7970
TACGIN	-6,6128	0,0290	-0,9276	0,0076	-0,2810	3,0050
TENTUE	-6,4146	0,0292	-1,0413	0,0077	-0,3090	2,9770
WIKCIE	-6,8215	0,0305	-1,0619	0,0080	-0,2837	2,9560
INEZIM	-5,9144	0,0375	-1,0046	0,0098	-0,2846	2,8508
RUBSUD	-6,1796	0,0186	-1,0494	0,0045	-0,3034	3,2050
TEVHEH	-3,4166	0,0251	-0,9377	0,0062	-0,2545	3,0896
TACGIN	-3,697	0,0265	-0,9095	0,0067	-0,2421	3,0295
GULGAV	-3,2882	0,0262	-0,9065	0,006	-0,2598	3,1136
BAZQAV	-3,5397	0,0226	-0,9579	0,0058	-0,2508	3,1028
RODL0M	-3,2444	0,0273	-0,9527	0,0069	-0,2364	3,0101
RODL0M	-3,6764	0,0315	-0,9377	0,0083	-0,2316	2,9396
FOHMUK	-3,2194	0,0233	-0,9193	0,0059	-0,2216	3,0697
FOHMUK	-2,9682	0,0181	-0,9007	0,0043	-0,2257	3,2261

Таблица А.2 – Позиции минимумов исследуемых функций вдоль связи О...N'

Рефкод	$d_O(\nabla^2\rho)$ , ат.ед.	$d_B(\nabla^2\rho)$ , ат.ед.	$d_N(\nabla^2\rho)$ , ат.ед.	$d(\rho_{\min})$ , ат.ед.	$d(\varphi_{\min})$ , ат.ед.	$d(\rho) - d(\varphi)$ , ат.ед.
BABRIF	0,6180	2,8252	5,0913	2,9724	2,2366	0,7358
CEDMUV	0,6237	2,6574	4,6369	2,7659	2,1693	0,5966
DNITBZ02	0,6315	2,6908	4,6952	2,8007	2,1691	0,6316
PELMOJ	0,6290	2,6799	4,6761	2,8030	2,1877	0,6153
PUGQOY	0,6405	2,6155	4,5372	2,7490	2,1618	0,5872
PUGQOY	0,6353	2,5943	4,5003	2,7002	2,1443	0,5559
PUGQOY	0,6343	2,5900	4,4929	2,6957	2,1407	0,5550
TACGIN	0,6247	2,7542	4,8838	2,8962	2,1863	0,7099
TENTUE	0,6469	2,8690	4,8380	2,8690	2,1940	0,6750
WIKCIE	0,6424	2,7094	4,8043	2,8491	2,2346	0,6145
INEZIM	0,6465	2,6398	4,6061	2,7475	2,1549	0,5926
RUBSUD	0,6359	2,9978	5,2689	3,0584	2,3014	0,7570
TEVHEH	0,6714	2,8317	5,0503	2,9193	2,4522	0,4671
TACGIN	0,6584	2,7766	4,9234	2,8911	2,4045	0,4866
GULGAV	0,6766	2,8243	5,0896	2,9419	2,5006	0,4413
BAZQAV	0,6743	2,8731	5,0719	2,9610	2,4333	0,5277
RODL0M	0,6541	2,7872	4,8919	2,8725	2,3890	0,4835
RODL0M	0,6666	2,7219	4,7773	2,8053	2,3331	0,4722
FOHMUK	0,6671	2,8425	5,0178	2,9295	2,4364	0,4931
FOHMUK	0,6706	3,0177	5,3038	3,0787	2,5605	0,5182

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Значения минимумов функций лапласиана электронной плотности  $\nabla^2\rho(r)_{\min}$ , электронной плотности  $\rho(r)_{\min}$ , квантового электронного давления  $QEP(r)_{\min}$  и показателя концентрации квантового давления  $IQPF(r)_{\min}$  и их положений вдоль связей  $O\dots N'$  и  $O\dots Cl$ .

Таблица Б.1– Значения минимумов функций лапласиана электронной плотности и электронной плотности вдоль линии связи  $O\dots Cl$  при внешнем гидростатическом давлении

р, ГПа	r(O...Cl)	d( $\nabla^2\rho_O$ ) <sub>min</sub>	$\nabla^2\rho(r_O)$ <sub>min</sub>	d( $\nabla^2\rho_{Cl}$ ) <sub>min</sub>	$\nabla^2\rho(r_{Cl})$ <sub>min</sub>	$\rho(r)$ <sub>min</sub>	d( $\rho$ ) <sub>min</sub>
0	2,8664	0,6229	-6,3091	4,1979	-0,1992	0,0129	2,6000
1	2,7906	0,6328	-6,3440	4,0606	-0,1995	0,0152	2,5313
3	2,6959	0,6368	-6,3372	3,8719	-0,1983	0,0187	2,4454
5	2,6330	0,6220	-6,2880	3,7566	-0,1991	0,0215	2,3883
7.5	2,5751	0,6326	-6,3364	3,6497	-0,1994	0,0244	2,3358
10	2,5304	0,6455	-6,2923	3,5624	-0,1989	0,0269	2,2952

Таблица Б.2 – Значения минимумов функций лапласиана электронной плотности и электронной плотности вдоль линии связи  $O\dots N'$  при внешнем гидростатическом давлении

р, ГПа	r(O...N')	d( $\nabla^2\rho_O$ ) <sub>min</sub>	$\nabla^2\rho(r_O)$ <sub>min</sub>	d( $\nabla^2\rho_N$ ) <sub>min</sub>	$\nabla^2\rho(r_N)$ <sub>min</sub>	$\rho(r)$ <sub>min</sub>	d( $\rho$ ) <sub>min</sub>
0	3,1297	0,6210	-6,1616	5,1159	-0,9898	0,0054	2,9867
1	3,0390	0,6317	-6,2545	4,9676	-0,9945	0,0066	2,9289
3	2,9278	0,6363	-6,2960	4,7582	-0,9930	0,0084	2,8217
5	2,8549	0,6474	-6,2690	4,6127	-0,9980	0,0098	2,7514
7.5	2,7891	0,6325	-6,3551	4,4800	-0,9951	0,0113	2,6880
10	2,7392	0,6212	-6,3227	4,3999	-0,9932	0,0126	2,6399

Таблица Б.3 – Значения минимумов квантового электронного давления вдоль линии связи  $O\dots N'$  при внешнем гидростатическом давлении

р, ГПа	$QEP(r_O)$ <sub>min</sub>	d( $QEP_O$ ) <sub>min</sub>	$QEP(r_N)$ <sub>min</sub>	d( $QEP_N$ ) <sub>min</sub>	r(O...N')
0	1,5158	0,6210	0,2695	5,1455	3,1297
1	1,5105	0,6030	0,2686	4,9676	3,0390
3	1,5274	0,6086	0,2690	4,7582	2,9278
5	1,5363	0,6204	0,2692	4,6396	2,8549
7.5	1,5368	0,6061	0,2704	4,5063	2,7891
10	1,5466	0,6212	0,2692	4,3999	2,7392

Таблица Б.4 – Значения минимумов показателя концентрации электронного давления вдоль линии связи O...N' при внешнем гидростатическом давлении

p, ГПа	$IQPF(r_O)_{min}$	$d(IQPF_O)_{min}$	$IQPF(r_N)_{min}$	$d(IQPF_N)_{min}$	$r(O...N')$
0	0,8515	0,6801	0,8184	5,0863	3,1297
1	0,8512	0,6891	0,8161	4,9389	3,0390
3	0,8517	0,6639	0,8160	4,7028	2,9278
5	0,8522	0,6744	0,8160	4,5857	2,8549
7.5	0,8520	0,6852	0,8159	4,4536	2,7891
10	0,8524	0,6729	0,8151	4,3481	2,7392

Таблица Б.5 – Значений минимумов квантового электронного давления вдоль линии связи O...Cl при внешнем гидростатическом давлении

p, ГПа	$QEP(r_O)_{min}$	$d(QEP_O)_{min}$	$QEP(r_{Cl})_{min}$	$d(QEP_{Cl})_{min}$	$r(O...Cl)$
0	1,5376	0,6229	0,0653	4,2250	2,8664
1	1,5338	0,6065	0,0653	4,0870	2,7906
3	1,5376	0,6114	0,0653	3,8974	2,6959
5	1,5365	0,6220	0,0655	3,7815	2,6330
7.5	1,5344	0,6083	0,0656	3,6740	2,5751
10	1,5366	0,6216	0,0656	3,5863	2,5304

Таблица Б.6 – Значений минимумов показателя концентрации электронного давления вдоль линии связи O...Cl при внешнем гидростатическом давлении

p, ГПа	$IQPF(r_O)_{min}$	$d(IQPF_O)_{min}$	$IQPF(r_{Cl})_{min}$	$d(IQPF_{Cl})_{min}$	$r(O...Cl)$
0	0,8526	0,6771	0,7661	4,1708	2,8664
1	0,8522	0,6856	0,7661	4,0342	2,7906
3	0,8520	0,6623	0,7656	3,8464	2,6959
5	0,8524	0,6717	0,7656	3,7318	2,6330
7.5	0,8523	0,6813	0,7654	3,6253	2,5751
10	0,8523	0,6694	0,7651	3,5385	2,5304



## ПРИЛОЖЕНИЕ В

Топологические 2D карты квантового электронного давления кристалла RUBSUD при внешнем гидростатическом давлении.

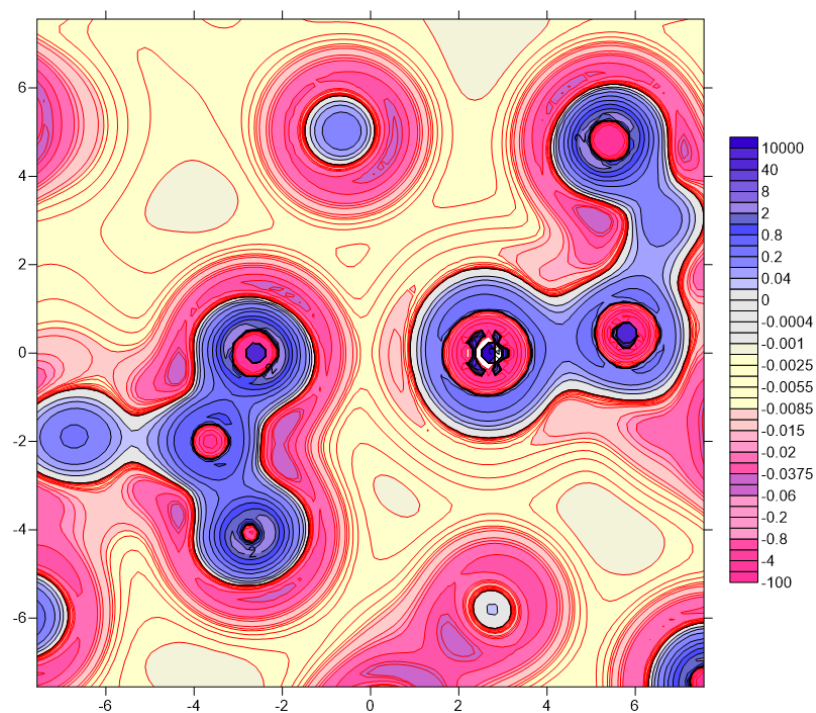


Рисунок В.1 – Распределение функции квантового электронного давления (QEP) в плоскости O...Cl-C при внешнем гидростатическом давлении в 1 ГПа

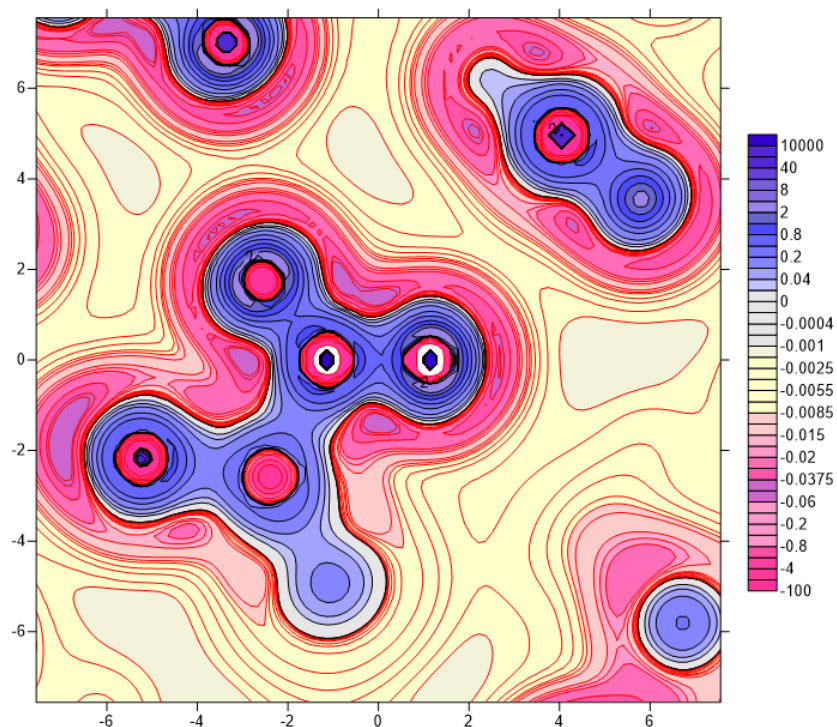


Рисунок В.2 – Распределение функции квантового электронного давления (QEP) в плоскости N-O...N' при внешнем гидростатическом давлении в 1 ГПа

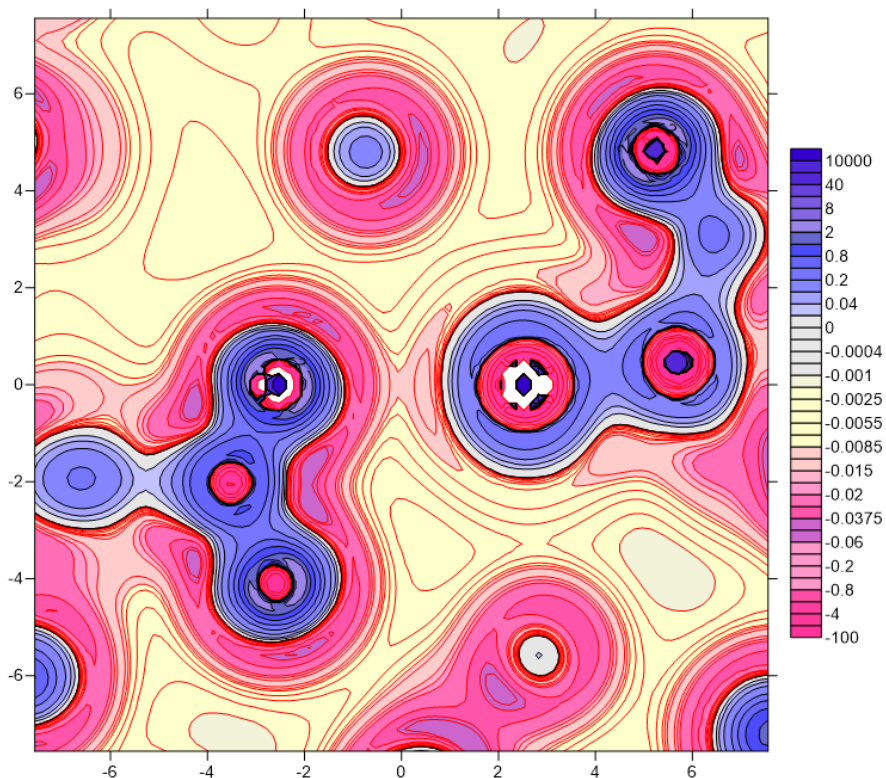


Рисунок В.3 – Распределение функции квантового электронного давления (QEP) в плоскости O...C1–C при внешнем гидростатическом давлении в 3 ГПа

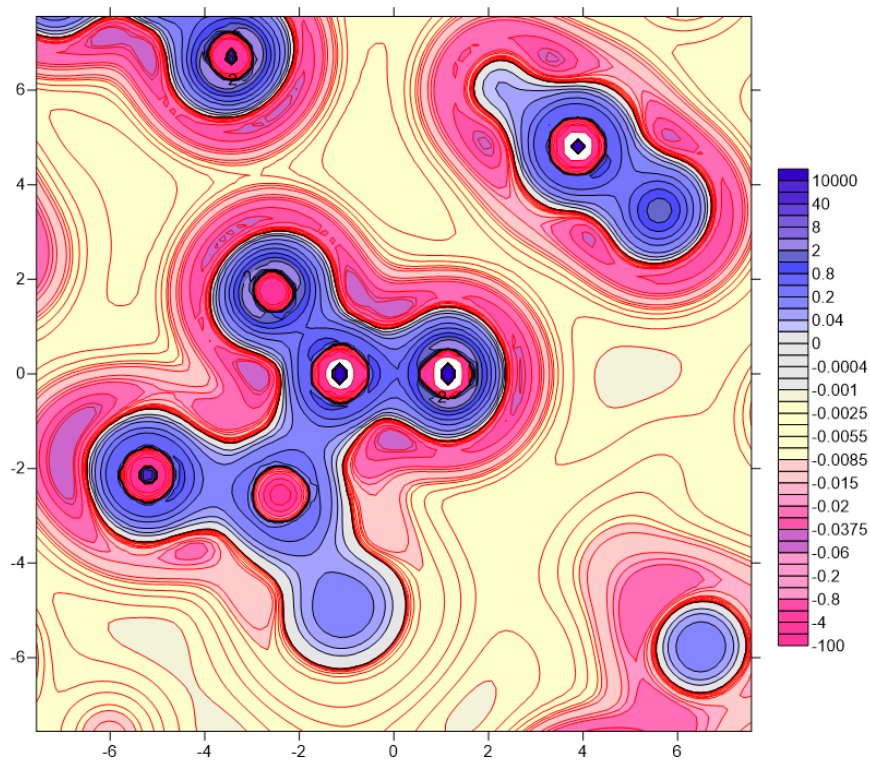


Рисунок В.4 – Распределение функции квантового электронного давления (QEP) в плоскости N-O...N' при внешнем гидростатическом давлении в 3 ГПа

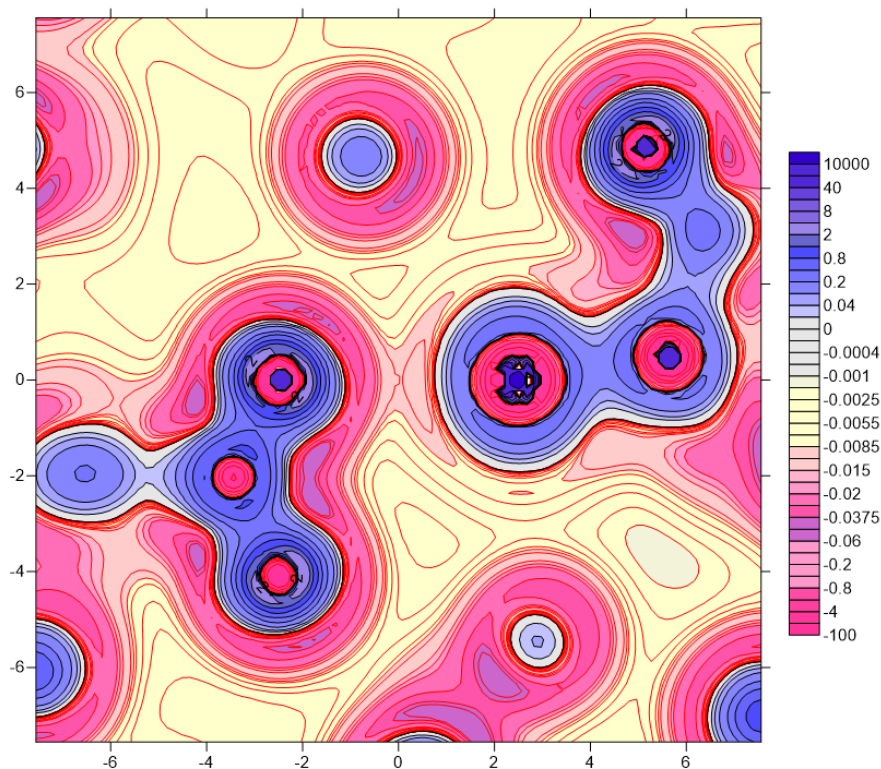


Рисунок В.5– Распределение функции квантового электронного давления (QEP) в плоскости O...Cl–С при внешнем гидростатическом давлении в 5 ГПа

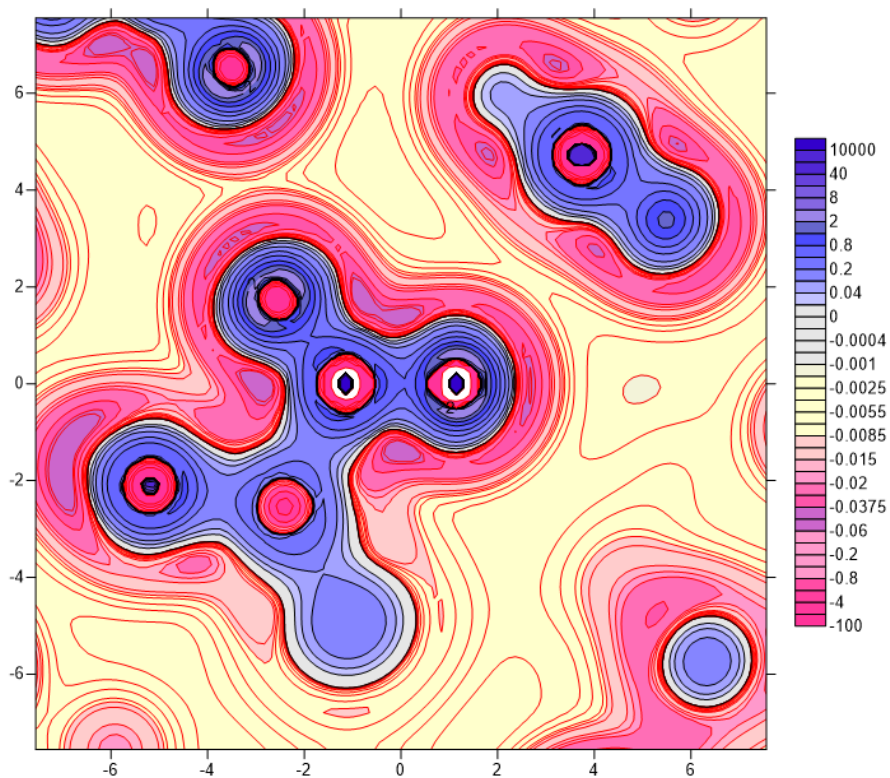


Рисунок В.6 – Распределение функции квантового электронного давления (QEP) в плоскости N-O...N' при внешнем гидростатическом давлении в 5 ГПа

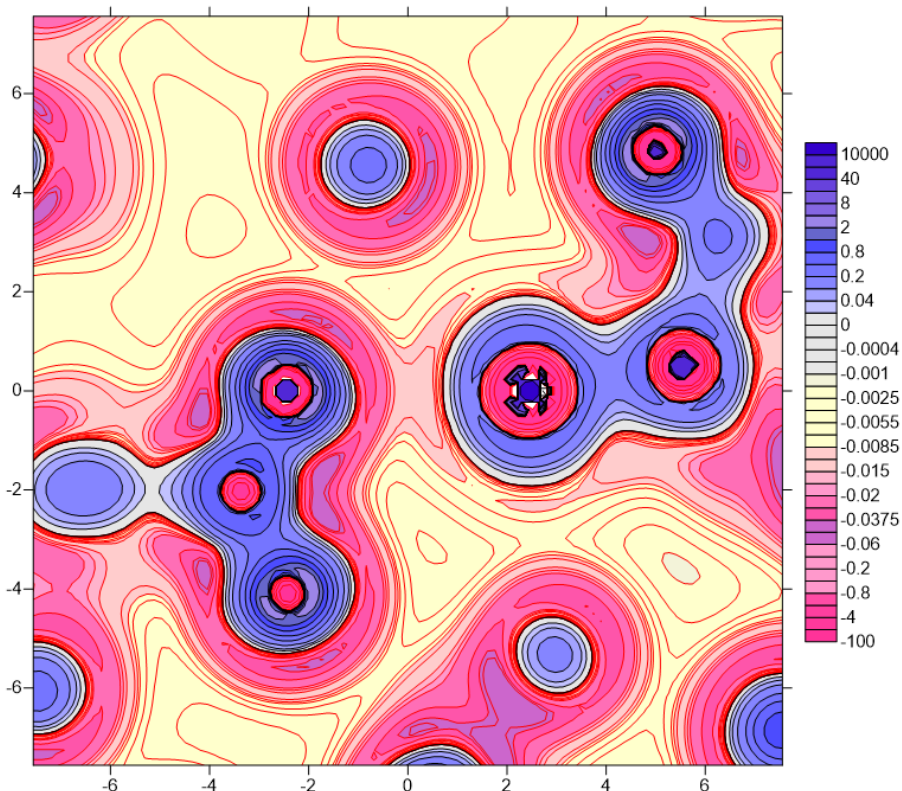


Рисунок В.7 – Распределение функции квантового электронного давления (QEP) в плоскости  $O...C1-C$  при внешнем гидростатическом давлении в 7.5 ГПа

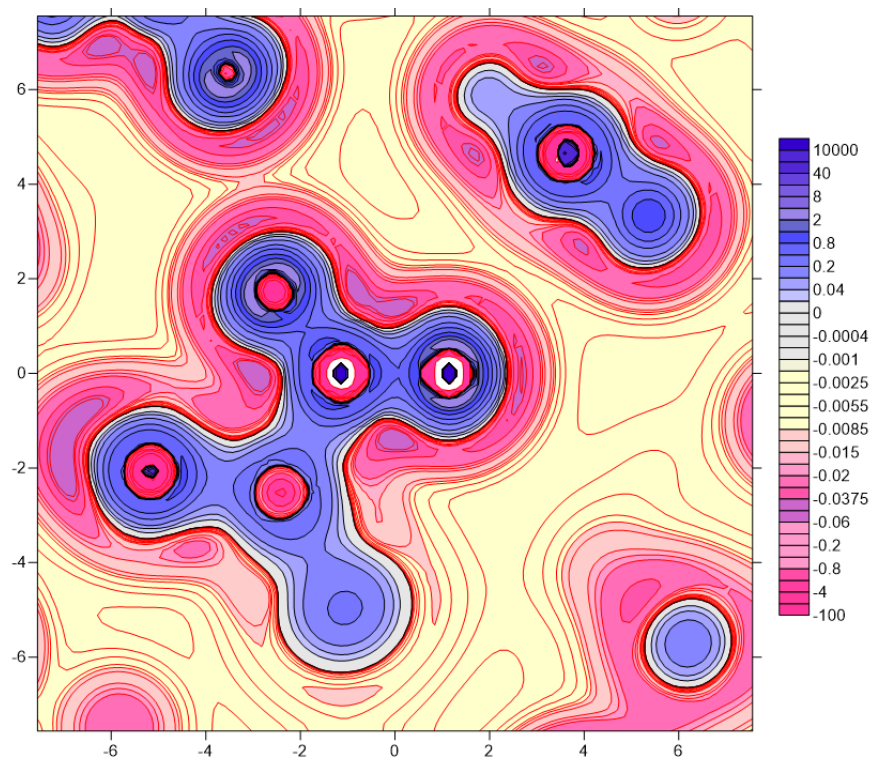


Рисунок В.8 – Распределение функции квантового электронного давления (QEP) в плоскости  $N-O...N'$  при внешнем гидростатическом давлении в 7.5 ГПа

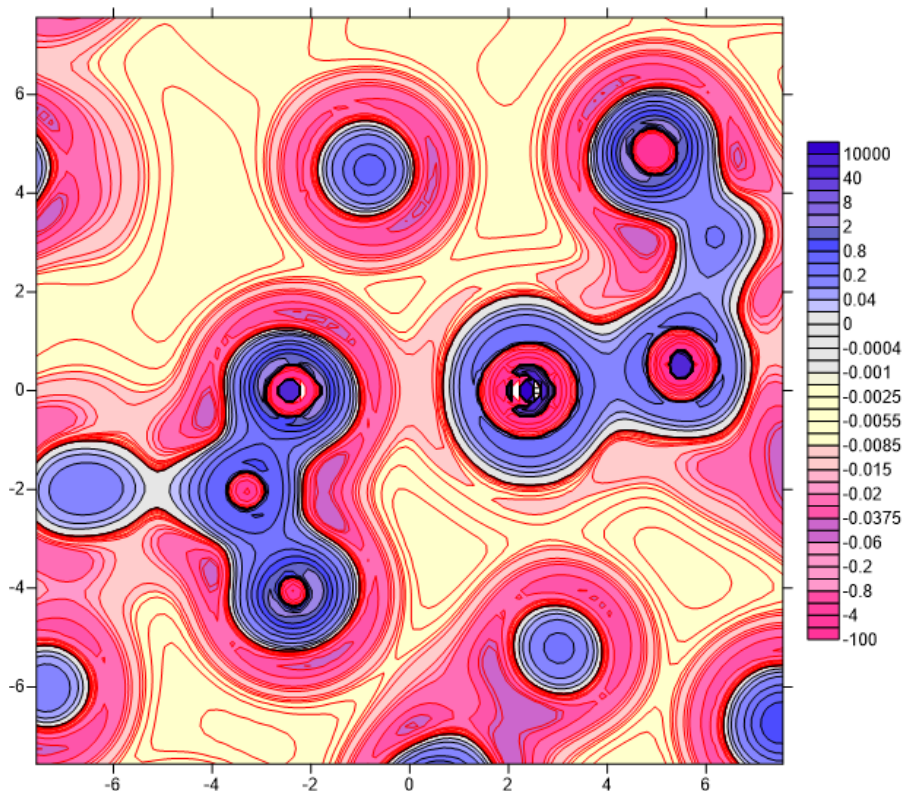


Рисунок В.9 – Распределение функции квантового электронного давления (QEP) в плоскости O...Cl-C при внешнем гидростатическом давлении в 10 ГПа

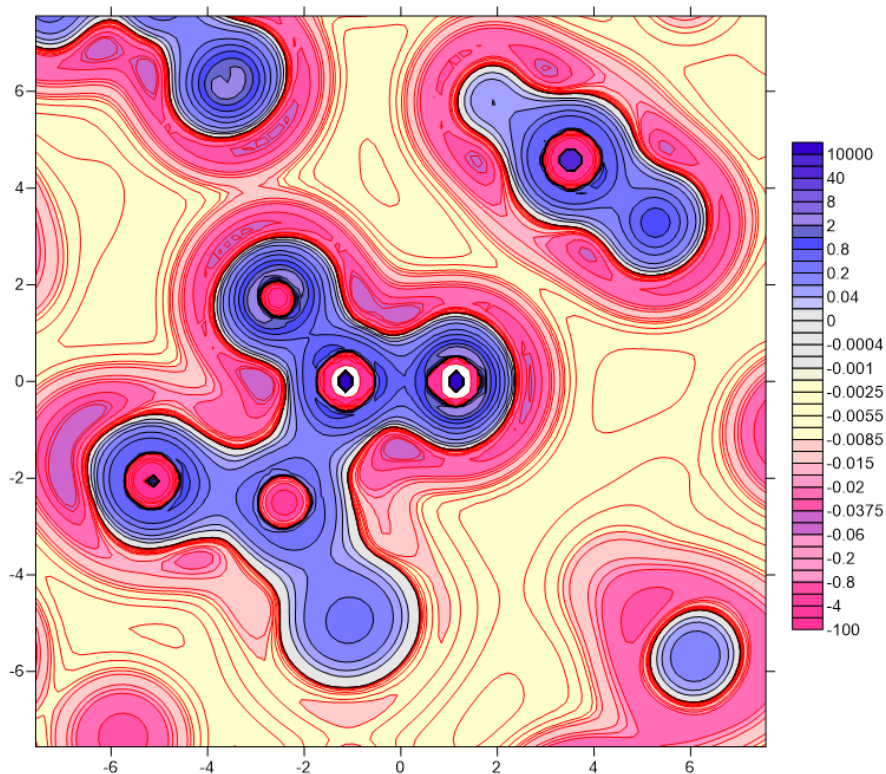


Рисунок В.10 – Распределение функции квантового электронного давления (QEP) в плоскости N-O...N' при внешнем гидростатическом давлении в 10 ГПа