

Не вполне реализованные идеи

Ю.Л.Словохотов

Институт проблем управления РАН, Факультет наук о материалах МГУ

МГУ, геологический факультет,
межфакультетский научный семинар, 07.04.2025

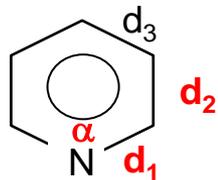
План доклада

1. «Микро»-разупорядоченность атомных позиций и фактическая точность РСА
2. Прецизионный РСА: максимумы $\delta\rho_{эл}(r)$ и электронная корреляция
3. Эллипсоиды атомных смещений и функция $\rho_{эл}(r)$ из рутинных исследований
4. Статистика структурных данных: распределения по пространственным группам
5. Статистика ПГ: плотные упаковки и возмущения идеализированной симметрии
4. Статистика структурных данных: квази-полимодалные распределения параметров
7. Ориентационное разупорядочение фрагментов и модель *резиновой полости*
8. Мотивы $(H_2O)_n$ в полигидратах и механизм действия анестетиков
9. Закономерности $T_{пл}$ и $T_{кип}$ молекулярных фаз: симметрия среднего поля в конденсированных средах
10. Классификация структур и структурных типов на основе нечетких множеств.

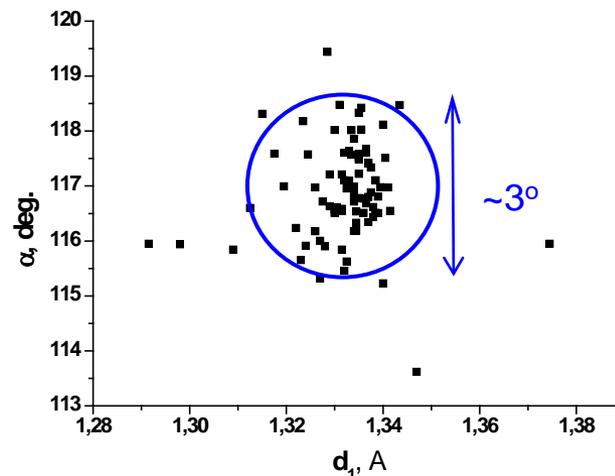
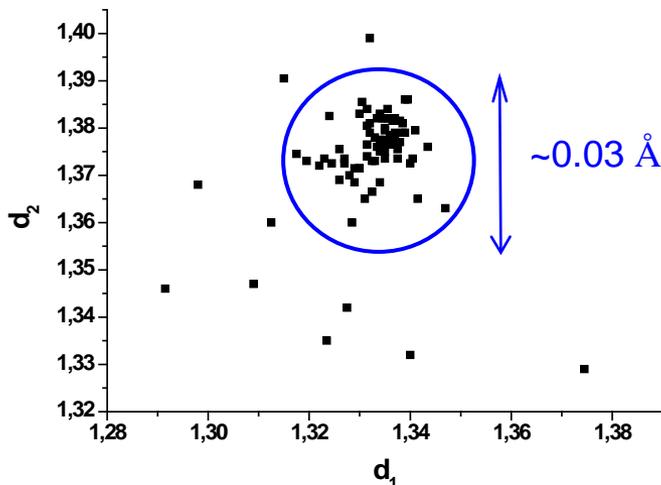
Длины связей в рутинном РСА
и микро-разупорядоченные позиции атомов

Положения атомов Н в РСА сдвинуты из-за нарушения сферической симметрии $\rho_e(\text{H})$, связи Э–Н систематически укорочены на 0.1–0.2 Å.

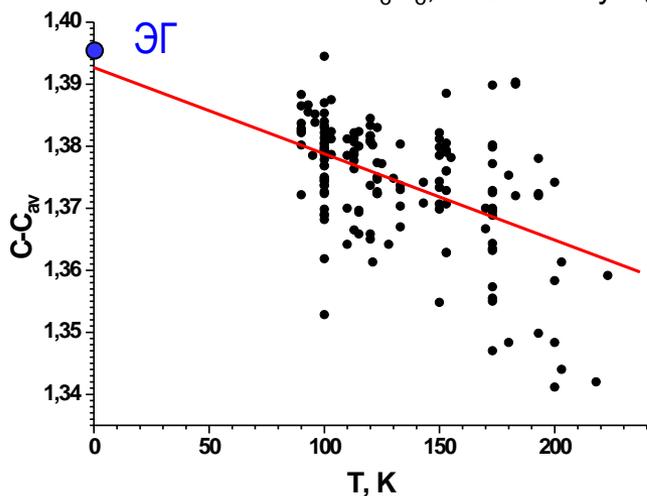
Атомные позиции легких элементов «размазаны» в слепой области $\Delta d \sim 3\text{--}4$ пм, по валентным углам $\Delta \alpha \sim 2\text{--}3^\circ$. Связи С–С, С–N, O–N и др. систематически укорочены на 0.02–0.04 Å (фактическая точность РСА).



пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$,
смешанные кристаллы,
118 молекул (CSD)

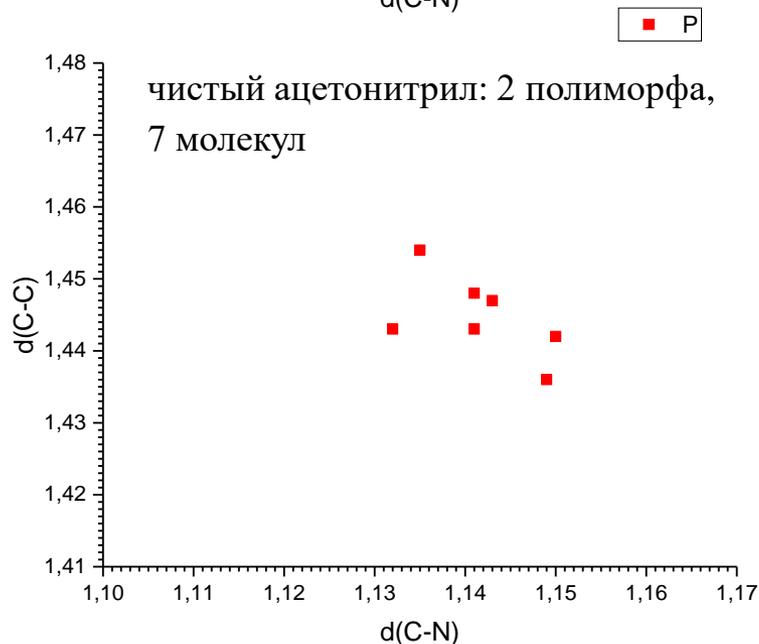
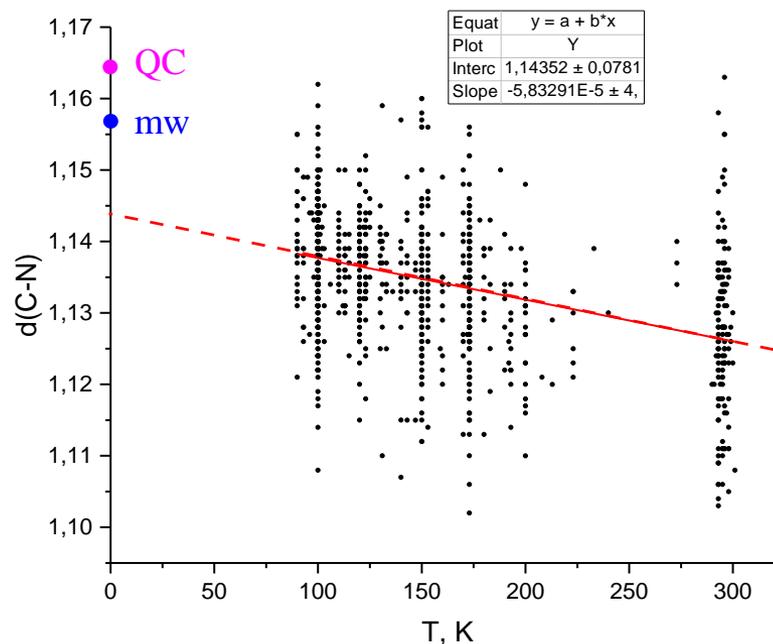
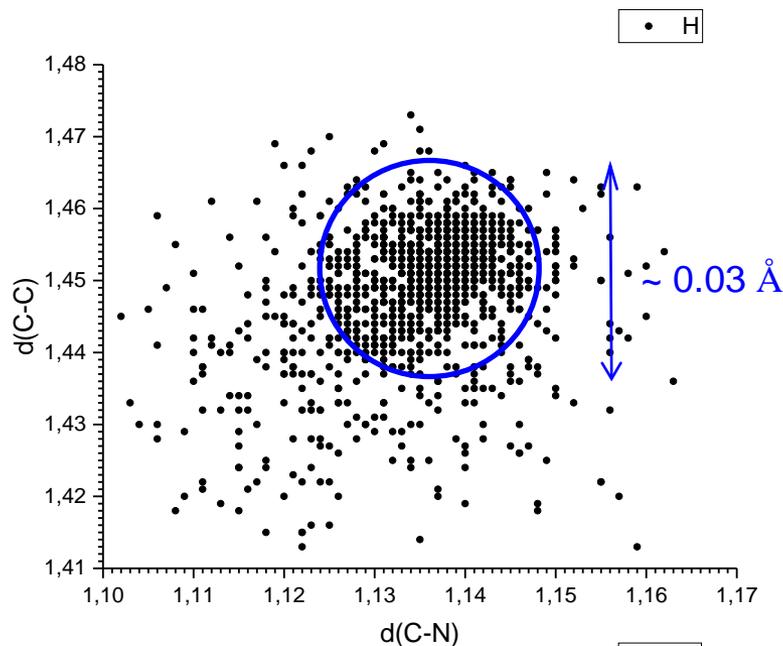


бензол C_6H_6 , 186 молекул (CSD)



При $R < 0.05$ разброс параметров почти не зависит от формальной точности структуры. С повышением температуры исследования межатомные расстояния уменьшаются.

Статистика параметров молекулы CH₃CN по CSD



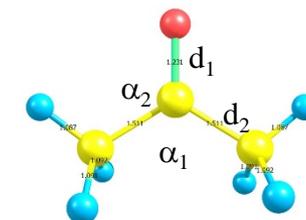
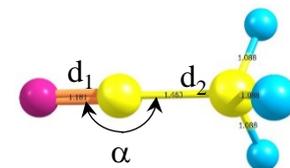
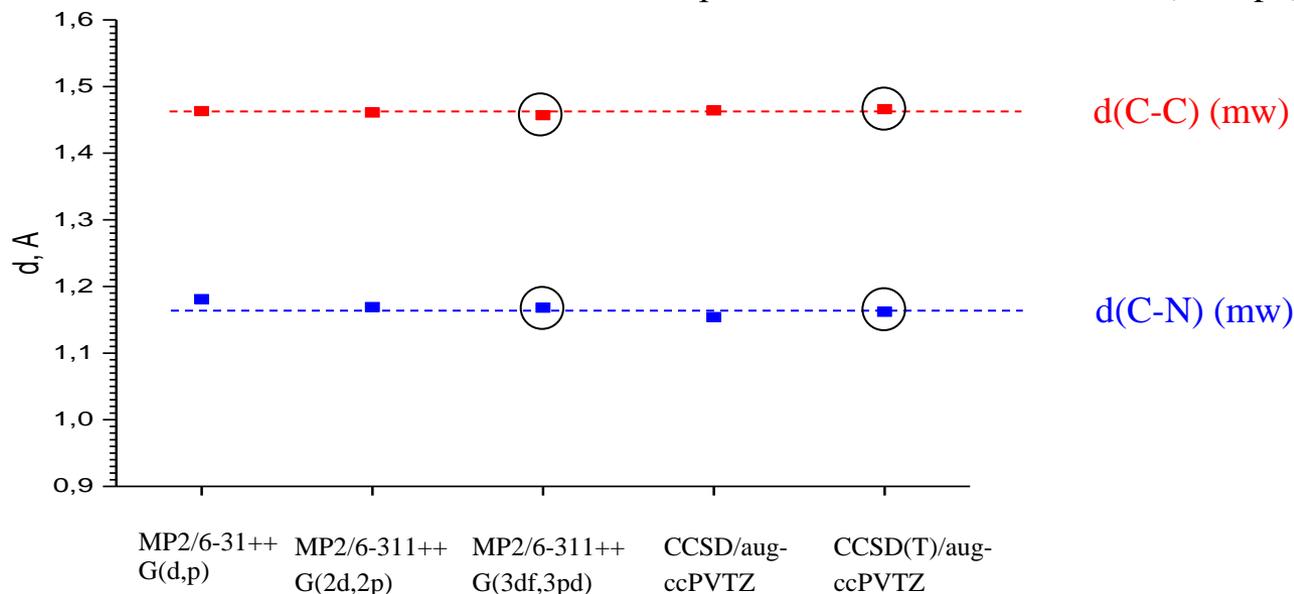
«Рентгеновские» длины связей C–C и C≡N систематически укорочены на 0.02–0.03 Å по сравнению с данными микроволновой спектроскопии и квантовохимических расчетов.

данные РСА

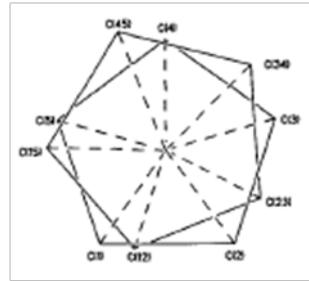
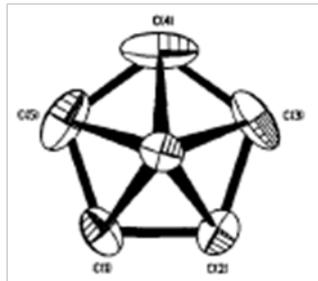
	чистый CH ₃ CN	солюваты, CSD	газ (ЭГ, mw)	расчет*
d(C≡N), Å	1.142(7)	1.135(9)	1.155–1.158	1.169; 1.162
d(C–C), Å	1.445(6)	1.448(10)	1.457–1.459	1.457; 1.466
α(CCN), град.	179.5(3)	179.0(6)	180	180

	чистый (CH ₃)CO	солюваты, CSD	газ (ЭГ, mw)	расчет*
d(C=O), Å	1.210(7)	1.211(10)	1.214; 1.222	1.216; 1.218
d(C–C), Å	1.486(14)	1.488(9)	1.507; 1.520	1.509; 1.515
α ₁ (CCC), град.	116.90(71)	117.30(80)	116.0; 117.2	116.1; 116.3
α ₂ (CCO), град.	121.53(30)	121.35(40)	122.0; (121.4)	121.9; 121.8

* в приближениях MP2/6-311++G(3df,3pd) и CCSD(T)/aug-ccPVTZ

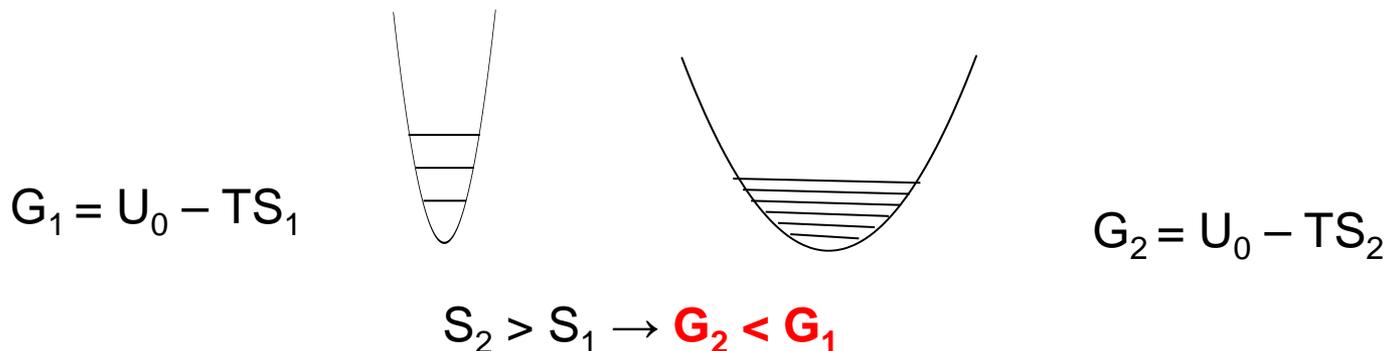


Вероятная причина «плохой» статистики геометрических параметров в РСА – скрытое микро-разупорядочение атомных позиций, выявляемое в прецизионных исследованиях.



Ротационная разупорядоченность молекул кобальтоцена $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$ в кристалле: эллипсоиды атомных смещений в 5-членном цикле и наложение ориентаций молекулы или конформеров (M. Yu. Antipin *et al.*, Struct. Chem. 1993, **4**, 91).

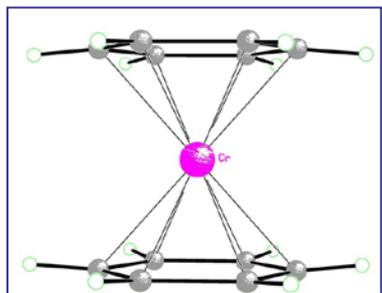
Разупорядоченные кристаллы стабилизированы за счет повышения конфигурационной энтропии. Этим снимается *проблема многих минимумов* в теоретических расчетах кристаллических структур.



Распределения электронной плотности $\rho(r)$ и $\delta\rho(r)$:
непроверенные предположения

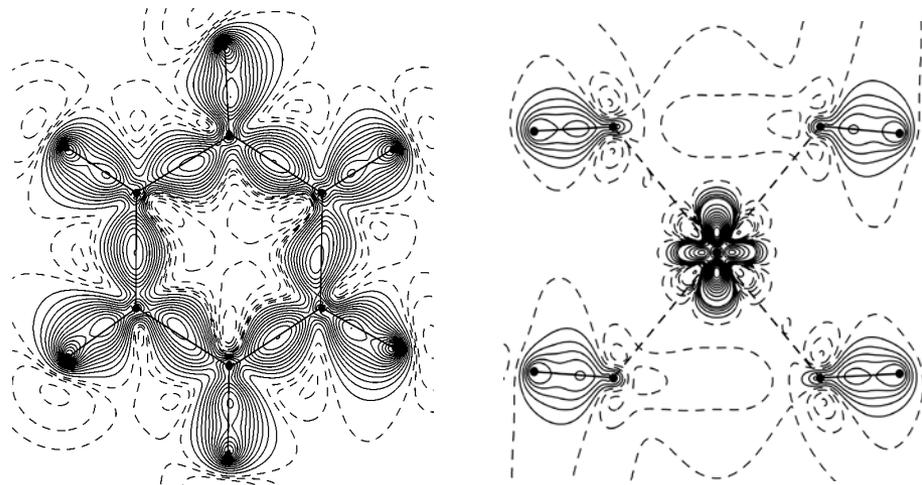
Прецизионное исследование дибензолхрома ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)₂Cr

К.А.Лысенко, et al., J. Phys. Chem. A, 2006, **110** (20), 6545

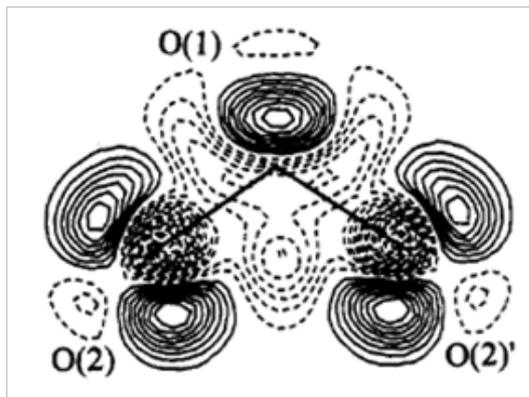


карты $\delta\rho(r)$

T=100K, R=0.0165



Карты деформационной электронной плотности $\delta\rho(r)$ показывают перераспределение валентных электронов в области связей и НП, перестройку валентных оболочек атомов. Однако на связях O–O, S–S, Cl–Cl, M–M между атомами, «богатыми электронами», максимумы $\delta\rho(r)$ отсутствуют.



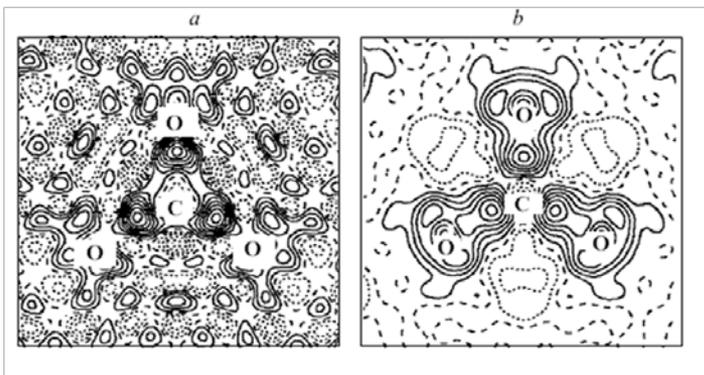
Анион O₃⁻ в KO₃ (Т.Келлерсон, *et al.*, J. Amer. Chem. Soc, 1993, **115**, 11254).

В квантовохимических расчетах молекул и ионов с «богатыми электронами» атомами O, S, галогенов и переходных металлов нужен учет электронной корреляции. В однодетерминантном приближении Хартри-Фока молекулы F₂ не существует.

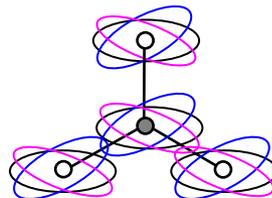
f-Кривые в РСА (в том числе прецизионном) вычислены по распределениям $\rho_{\text{эл}}(r)$ изолированных атомов, полученным в однодетерминантном приближении без учета электронной корреляции. Возможно, они искажают распределения валентных электронов вокруг таких атомов.

На нынешнем уровне квантовой химии это предположение легко проверить: коллеги с химфака МГУ могут рассчитать функцию $\rho_{\text{эл}}(r)$ для изолированного атома O без учета и с учетом электронной корреляции.

«Статистические» распределения электронной плотности $\rho(r)$ из данных ICSD?



Распределение $\delta\rho$ аниона CO_3^{2-} в MnCO_3 :
лабораторный дифрактометр и данные на СИ
(E.N.Maslen, *et al.*, Acta Crystallogr., 1995, B 51, 929)



$\rightarrow \rho(r) \rightarrow \delta\rho(r)?$

Распределение электронной плотности атома в рутинном РСА - это $\rho_0(r)$ сферически симметричного невозмущенного атома, размытая параметром атомных смещений U_{ij} (B_{ij}). Если параметры U_{ij} известны, распределения $\rho(r)$ для всех атомов в этих кристаллических структурах можно рассчитать.

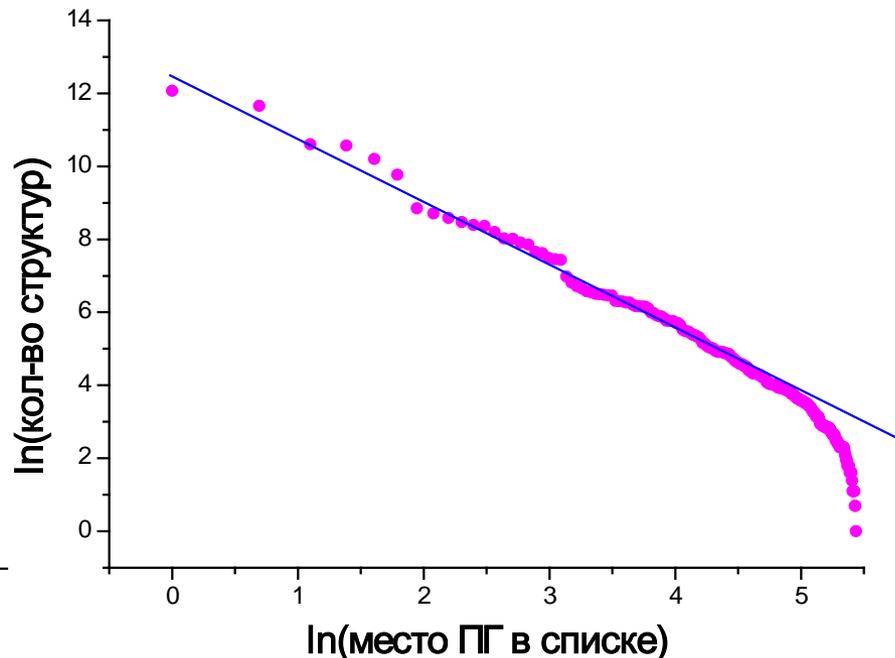
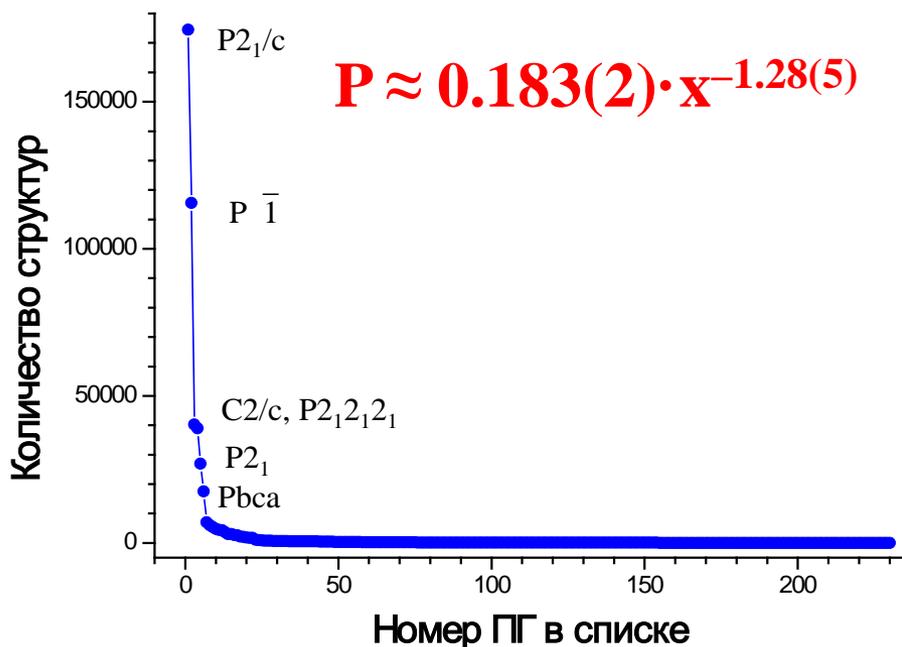
В банке данных ICSD, а также в архивах структурных лабораторий, много структур кристаллов с параметрами $\{U_{ij}\}$ всех атомов в элементарной ячейке. Для них можно найти распределение электронной плотности $\rho(r) = \sum \rho_{\text{ат}}(r)$ в типичных фрагментах (анионах CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , координационных полиэдрах MX_n и т.д.), усреднить по набору структур и использовать в расчетах - например, теплот сублимации кристаллов.

Неклассическая статистика структурных данных

Распространенность пространственных групп в CSD

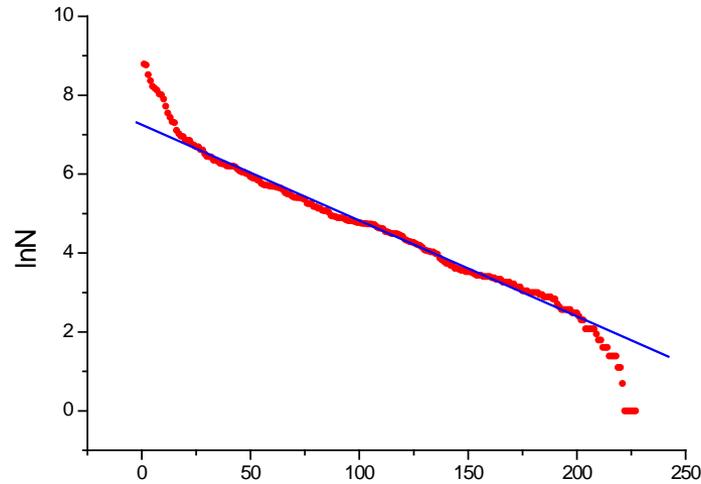
(2014 г.): распределение Парето $P(x) = Cx^{-\alpha}$?

Распределения кристаллических структур по пространственным группам (ПГ) крайне неравномерны и *различны для разных классов соединений*. Структурам в CSD соответствует обратное степенное распределение, более характерное для параметров экономики и социума («богатые становятся богаче»).

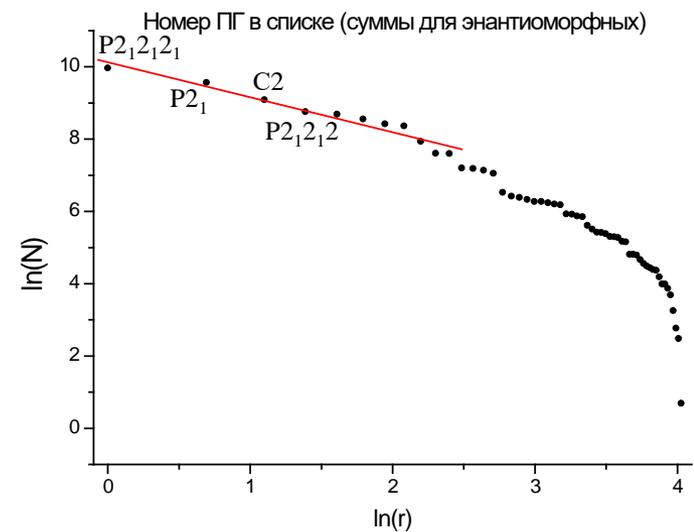
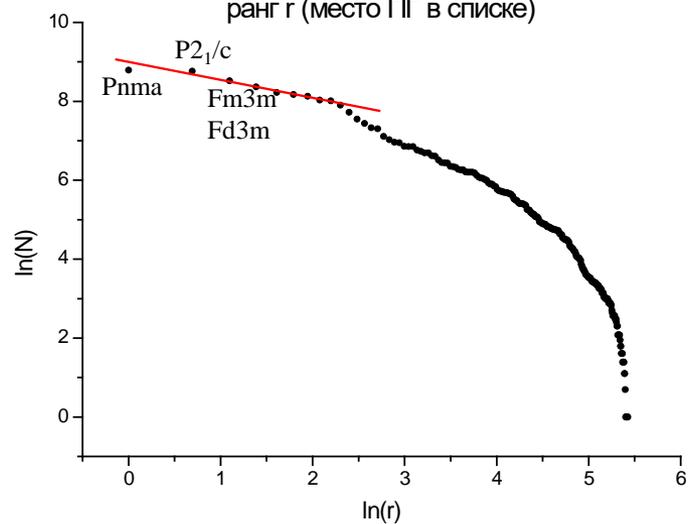
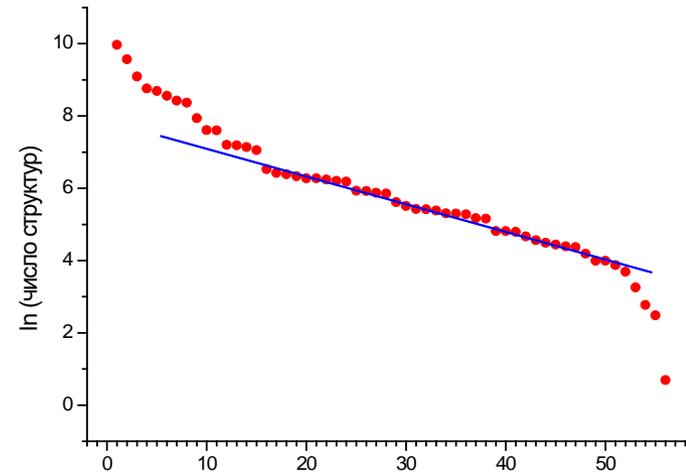


Данные ICSD и PDB: экспоненциальное снижение частотности ПГ с обратной степенной «головой»

неорганика (ICSD)



белки (PDB)



«Больцмановская» зависимость $N \sim e^{-r}$ числа структур от ранга r (номера ПГ в списке) показывает, что синтез неорганических соединений (ICSD) и модифицированных белков (PDB) в основном направляется термодинамикой (см. *knowledge-based potentials*, J. Mol. Biol. 2004, **342**, 635). Мягкие и разнообразные условия получения органики, ЭОС и МОС (CSD) позволяют проявиться *социальным факторам* (потребности экономики, приоритетные классы соединений, обмен информацией, конкуренция).

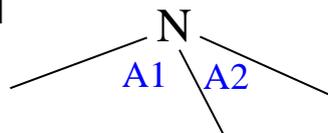
Распределения структур по парам энантиоморфных групп (2014 г.)

ICSD				CSD				PDB			
P3 ₁	72	P3 ₂	15	P3 ₁	512	P3 ₂	486	P3 ₁	1156	P3 ₂	571
P3 ₁ 21	295	P3 ₂ 21	112	P3 ₁ 21	610	P3 ₂ 21	440	P3 ₁ 21	5952	P3 ₂ 21	3048
P3 ₁ 12	28	P3 ₂ 12	1	P3 ₁ 12	19	P3 ₂ 12	14	P3 ₁ 12	201	P3 ₂ 12	115
P4 ₁	33	P4 ₃	5	P4 ₁	649	P4 ₃	536	P4 ₁	1263	P4 ₃	586
P4 ₁ 22	13	P4 ₃ 22	8	P4 ₁ 22	56	P4 ₃ 22	47	P4 ₁ 22	484	P4 ₃ 22	265
P4 ₁ 2 ₁ 2	177	P4 ₃ 2 ₁ 2	56	P4 ₁ 2 ₁ 2	1393	P4 ₃ 2 ₁ 2	1175	P4 ₁ 2 ₁ 2	6383	P4 ₃ 2 ₁ 2	3418
P6 ₁	28	P6 ₅	10	P6 ₁	436	P6 ₅	359	P6 ₁	2012	P6 ₅	977
P6 ₂	1	P6 ₄	1	P6 ₂	55	P6 ₄	40	P6 ₂	373	P6 ₄	184
P6 ₁ 22	31	P6 ₅ 22	5	P6 ₁ 22	186	P6 ₅ 22	144	P6 ₁ 22	2806	P6 ₅ 22	1202
P6 ₂ 22	91	P6 ₄ 22	29	P6 ₂ 22	45	P6 ₄ 22	31	P6 ₂ 22	616	P6 ₄ 22	293
P4 ₁ 32	93	P4 ₃ 32	94	P4 ₁ 32	36	P4 ₃ 32	27	P4 ₁ 32	218	P4 ₃ 32	91

«Первые» ПГ в энантиоморфных парах преобладают (Н.Н.Еремин, Т.А.Еремина, О.А.Гурбанова, Ломоносовские чтения 3.04.2025) во всех банках, включая PDB. Очень вероятно, что так проявляется «человеческий фактор».

Неоднородные выборки и кластеры точек в CSD

Связи C(Ar)-NR₂ с плоским и пирамидальным атомом азота. Ф.Аллен, в кн, Молекулярные структуры... М., Мир, 1997, с. 437



14.4. Систематический численный анализ

437

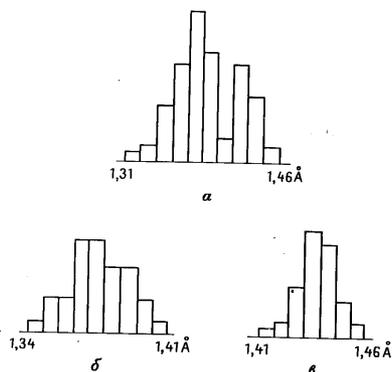
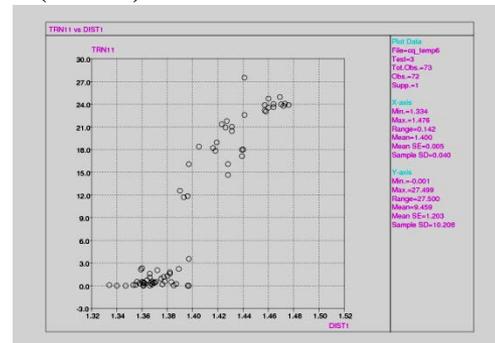


рис. 15.8. Разрешение максимумов бимодального распределения длин связей C-N в фрагментах C(ароматич.)-N-[C(sp³)]₂ с использованием критерия планарности окружения атома N (см. текст). a — суммарное распределение; b — распределение для структур с плоским N; c — распределение для структур с пирамидальным N (по данным [9]).



1986 г.

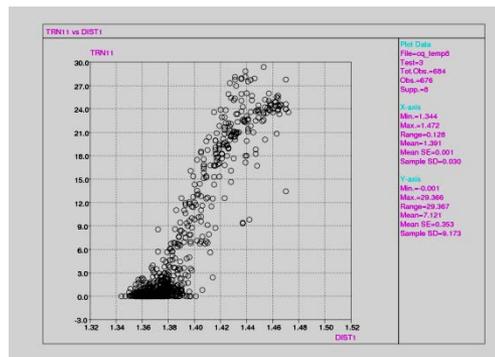
d(Ar-N)



до 1996 г.



2010 г.



бимодальное распределение,
 $\langle d(C_{Ar}-N) \rangle$ 1.37 Å и 1.44 Å

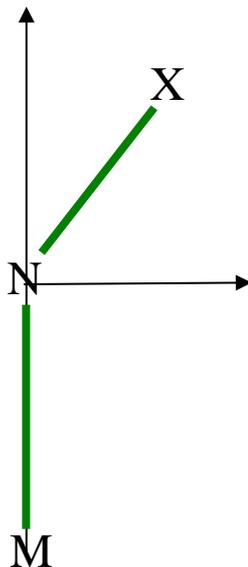
В более полной выборке пирамидализация -NR₂ изменяется непрерывно. Выборка существенно НЕОДНОРОДНА

Нитрозил и другие NX-лиганды (CSD)

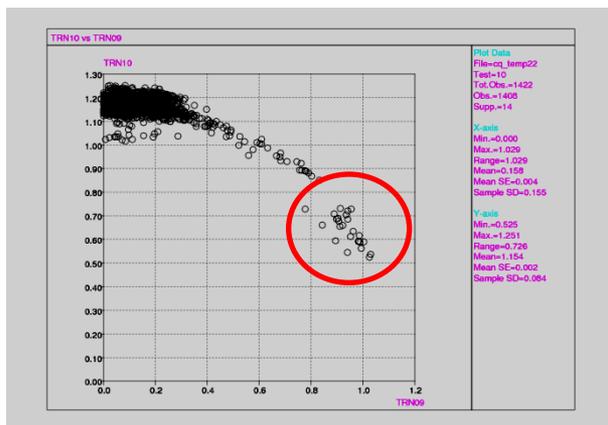
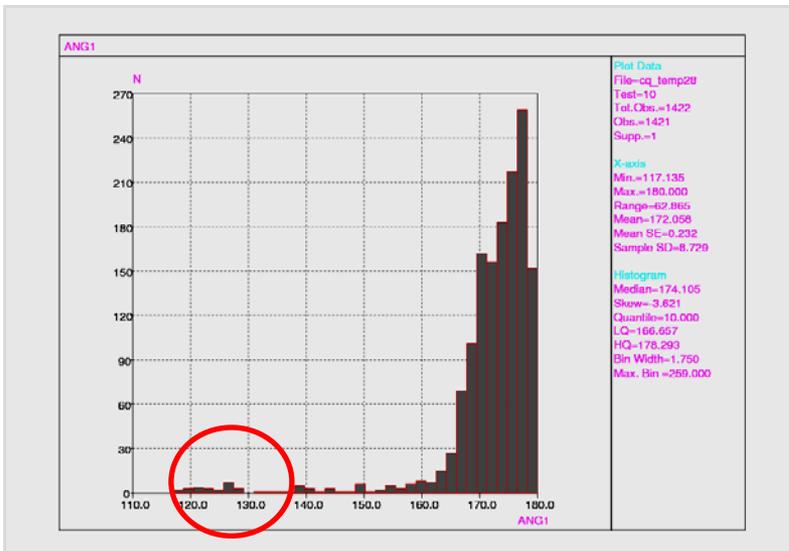
M-NO

DOI: 10.1095: p14264 гачки

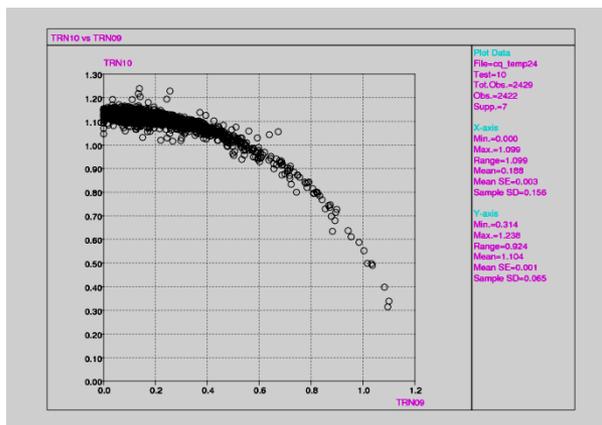
линейная координация M-NO: **3e**
 уголковая координация: **1e**



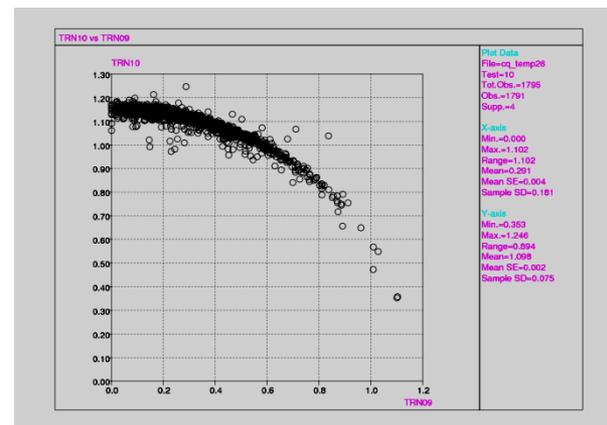
Двух типов связывания
 M-NO **нет**.
 Есть нежесткость
 координации M-NX и
 неоднородная выборка



M-NO («3e/1e»)



M-N≡CR (2e)



M-NCS (1e)

Корректно ли анализировать выборки из банков данных как обычные массивы физических данных?

Химия ... сама создает свой объект

М. Бергло

Научные исследования направляются экономикой, в них действуют социальные факторы (финансирование направлений, обмен информацией, конкуренция). Влияние социума отражается в больших массивах физических данных, полученных за длительный срок. Для них часто характерны «социоподобные» негауссовы распределения, обратные степенные «хвосты», кластеризация точек.

«Измерения» кристаллических структур для новых соединений нельзя считать ни независимыми, ни случайными.

В статистических исследованиях структур используются выборки сильно коррелированных данных. Стандартные методы обработки результатов измерений в таких выборках могут дать неверный результат.

Плотные упаковки и их возмущения

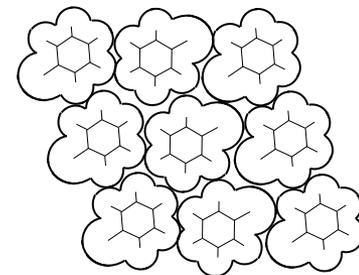
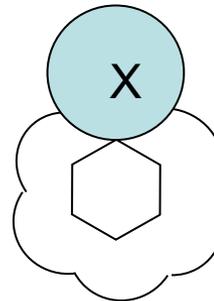
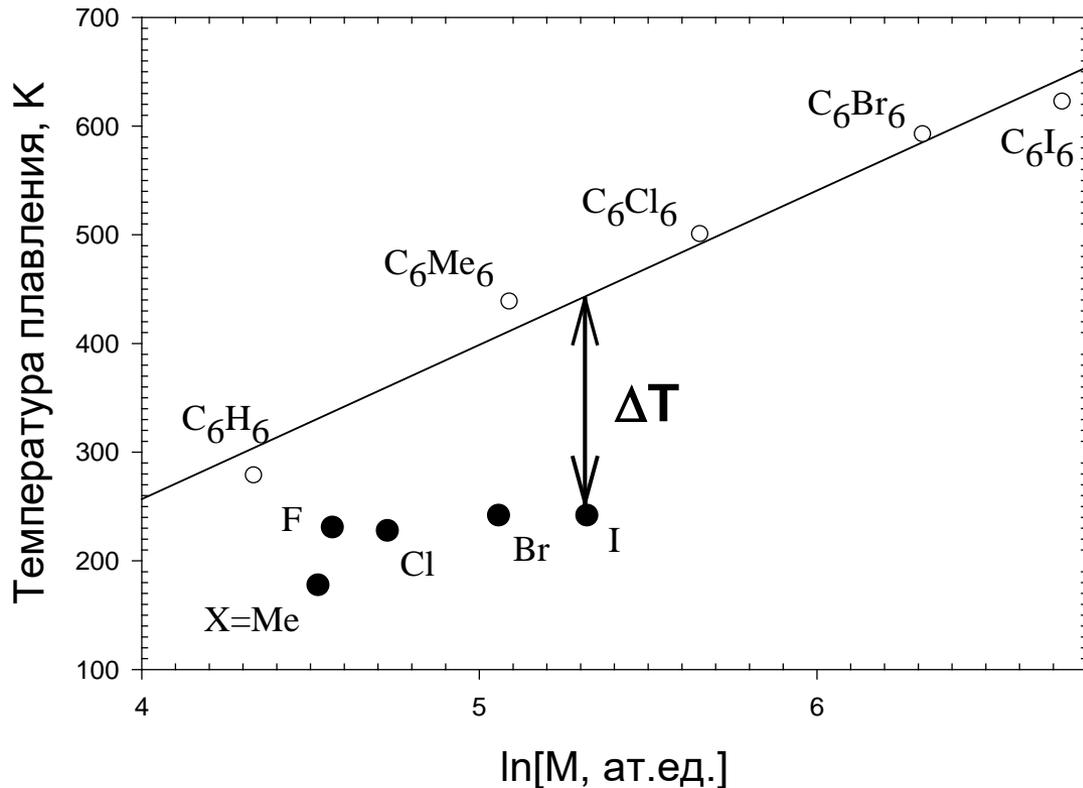
Distortions of packing destabilize a condensed phase

Benzene C_6H_6 : m.p. 279 K, b.p. 353 K; toluene $CH_3C_6H_5$: m.p. 178 K, b.p. 384 K

Cyclohexane C_6H_{12} : m.p. 280 K, b.p. 354 K;

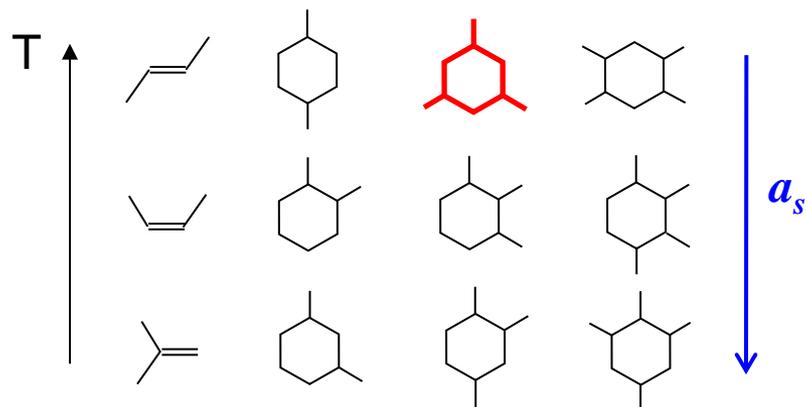
Methylcyclohexane $CH_3C_6H_{11}$: m.p. 147 K, b.p. 374 K

Reduction of melting point in monosubstituted benzenes

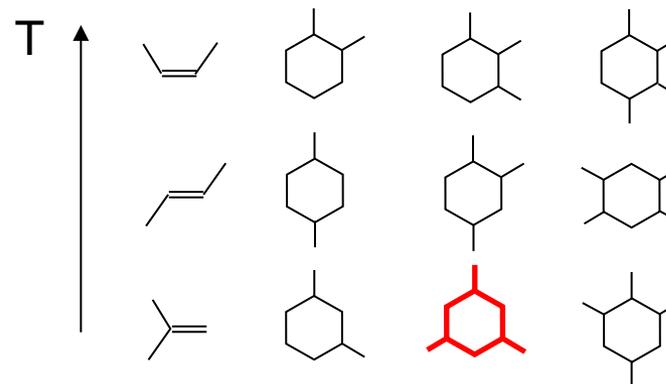


$U = U_0 + W$, where
 U_0 is main vdW field,
 W is vdW perturbation:
'contact' term, $W \sim a_s$

Symmetry of van der Waals main field, m.p. and b.p.



Melting points, ΔT up to 100-120 K

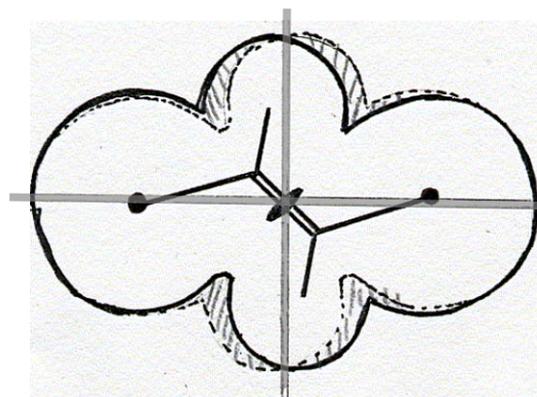


Boiling points, $\Delta T \sim 10-30$ K

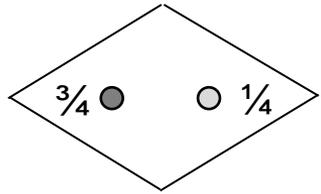
van der Waals dissymmetry

$$a_s = (1/N) \sum \Delta V(g_i) / V_0,$$

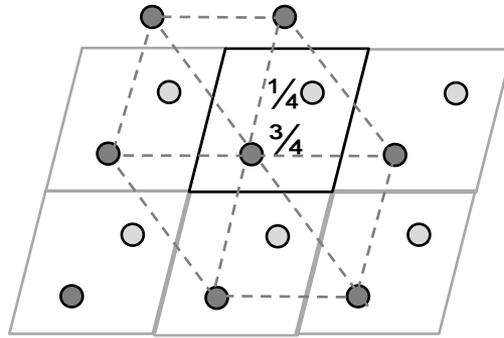
where ΔV is misfit of molecule's 'body'
to **van der Waals group $G = \{g_i\}$**
(different for crystals and liquids)



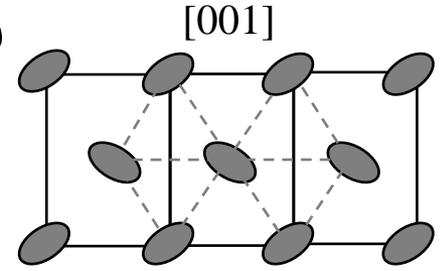
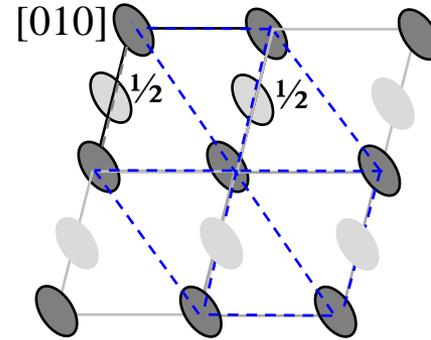
Преобладающие ПГ могут отвечать плотным и плотнейшим шаровым упаковкам с возмущениями, вносимыми контактным термом W несферических фрагментов



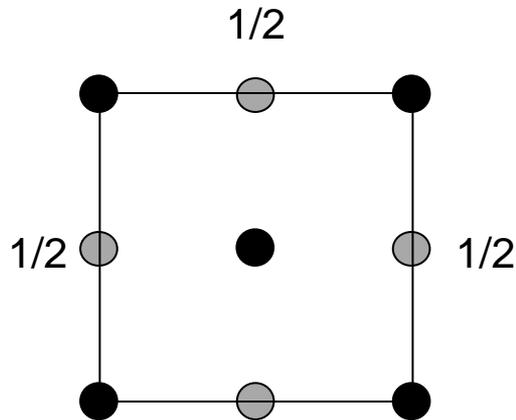
«ЛОГОТИП» $P6_3/mmc$
ГПУ



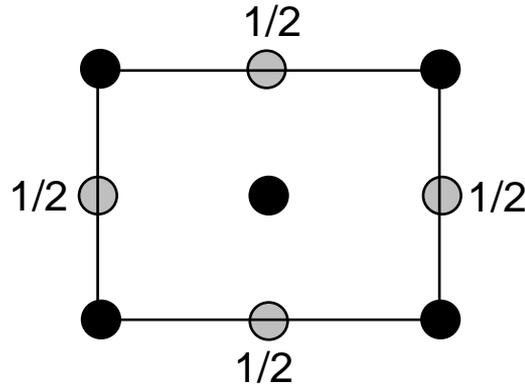
$a \neq b \neq c: P2_1/m$



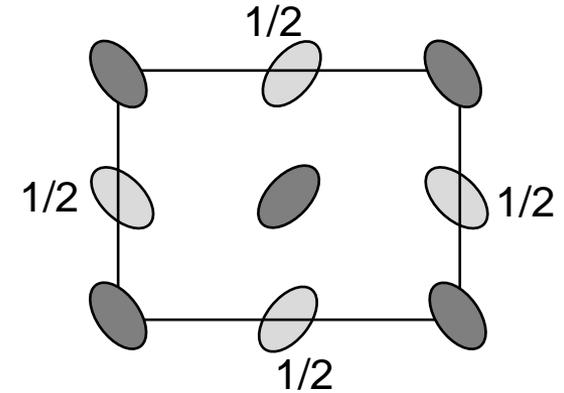
«ЛОГОТИП» $P2_1/c$



«ЛОГОТИП» $Fm\bar{3}m$
КПУ



$a \neq b \neq c: Fmmm$

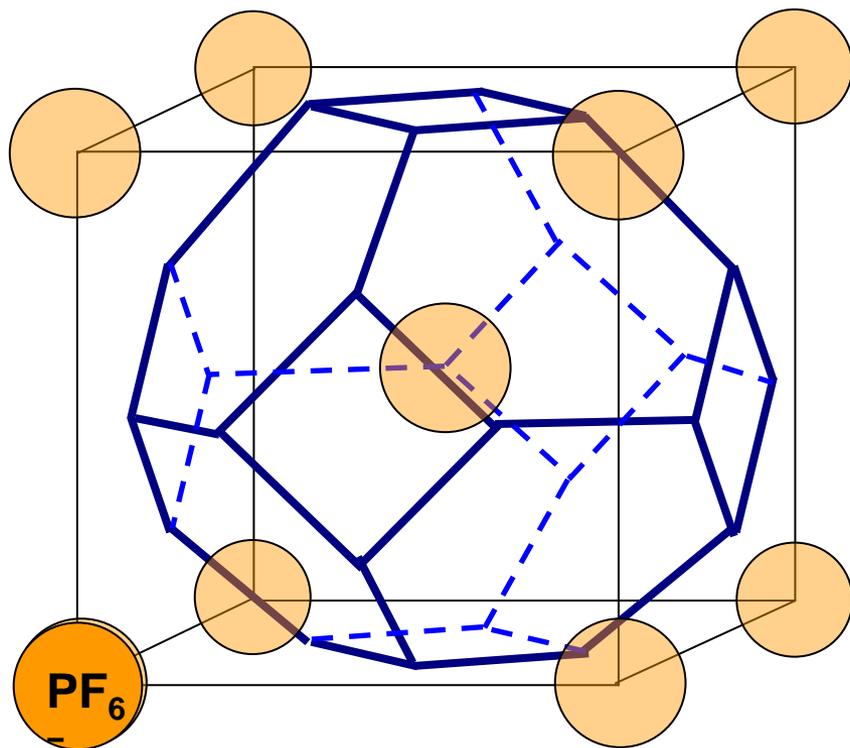


«ЛОГОТИП» $Pbca$

Полигидраты и анестетики

Гидратная клетка в структуре « $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ » (т.е. $\text{PF}_6^- \cdot [\text{HF} \cdot \text{H}_3\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^+$), $T_{\text{разл}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

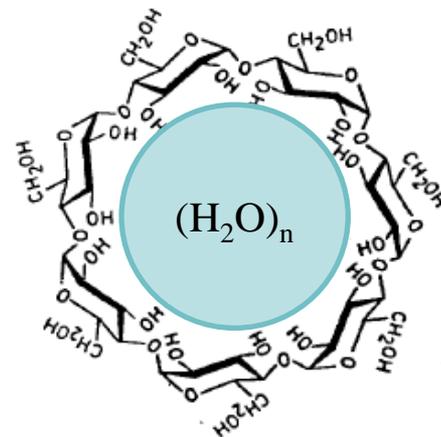
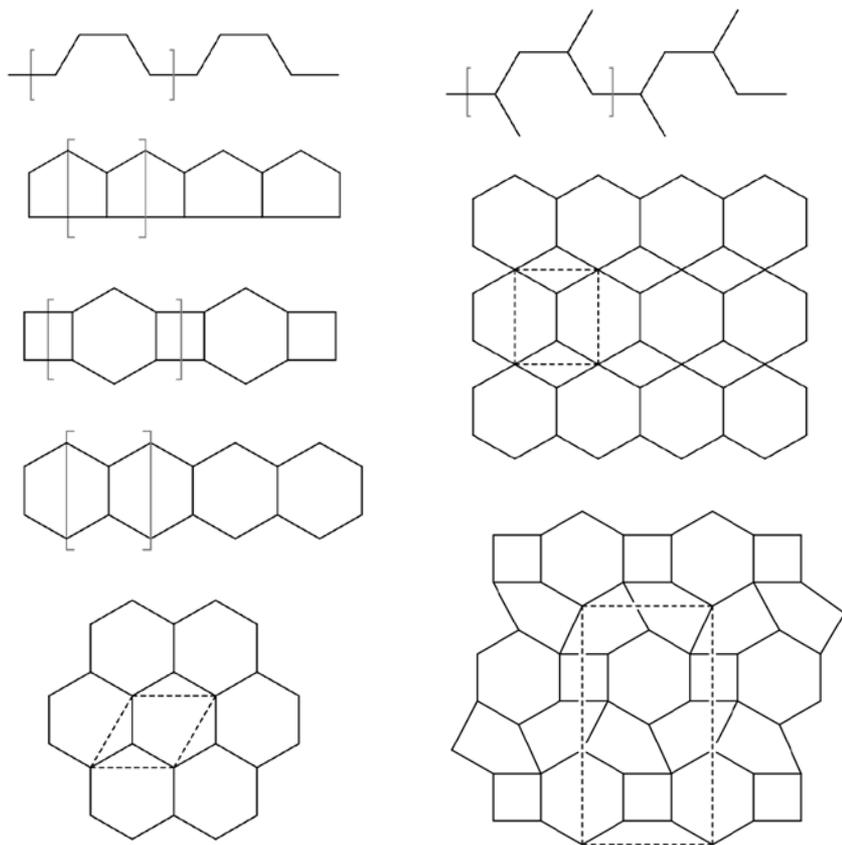
цеолитоподобный каркас из усеченных октаэдров



«анти-структура»:
 $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+[\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]^-$
 NMe_4^+ -катионы в пустотах
анионного каркаса
 $t_{\text{разл}} = 68 \text{ }^\circ\text{C}$,
В отличие от гидроксида
аммония $\text{NH}_4\text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
– **нервно-паралитический яд**

Клатратная теория наркоза К.Миллера и Л.Полинга: образование клатратов с молекулами, в физиологических условиях не вступающими в химические взаимодействия (CHCl_3 , N_2O , Xe), блокирует прохождение нервных импульсов.

Мотивы $(\text{H}_2\text{O})_\infty$ в полигидратах как модели «ледяного монослоя» у поверхности клеточной мембраны



также «аморфные» водные фрагменты в гидратах циклодекстринов и, возможно, мотивы $(\text{H}_2\text{O})_n$ в точных структурах белков

механизм действия анестетиков может включать структурирование водной среды *in vivo* по аналогии с образованием мотивов $(\text{H}_2\text{O})_\infty$ в полигидратах

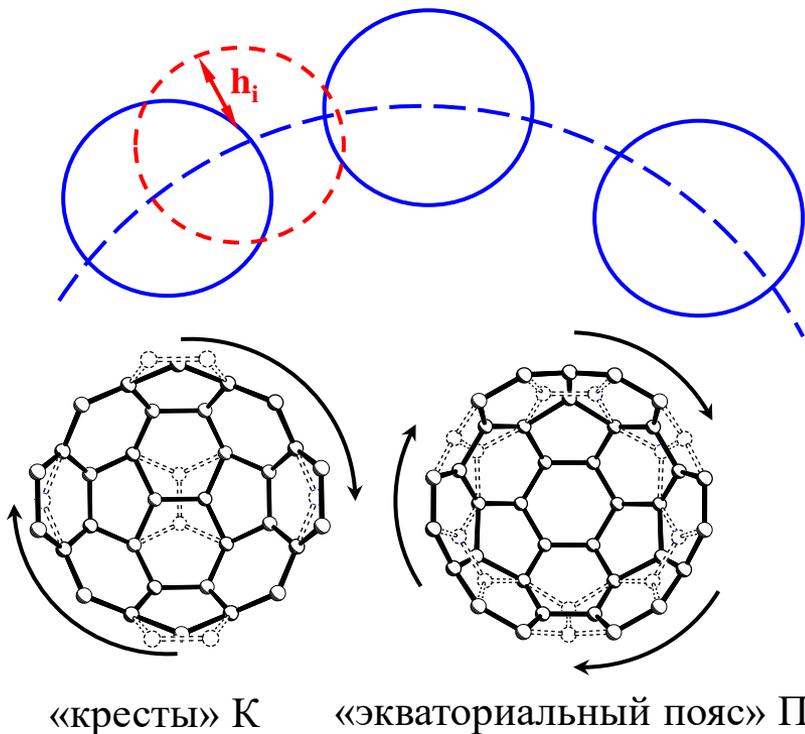
Модель резиновой полости

Модель «резиновой полости» основана на принципе плотной упаковки молекул в кристалле. В этой модели равновесная ориентация высокосимметричного многоатомного фрагменты (молекулы или иона) отвечает пологому минимуму потенциальной энергии, а его повороты – растяжению огибающей поверхности, изображающей ван-дер-ваальсово поле ближнего окружения.

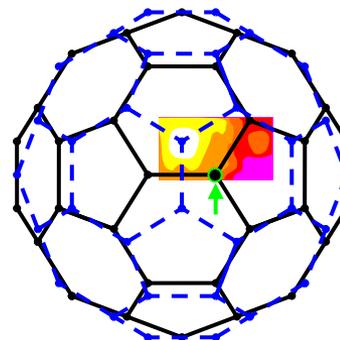
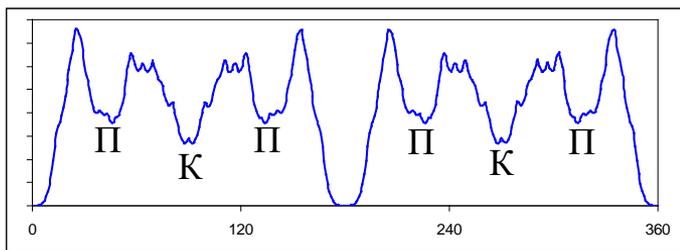
h_i - деформация «резиновой» оболочки

$$P = \sum_{i=1}^n h_i^2$$

штрафная функция



Минимумы штрафной функции отвечают двум главным типам разупорядоченности молекул C_{60} в кристалле.



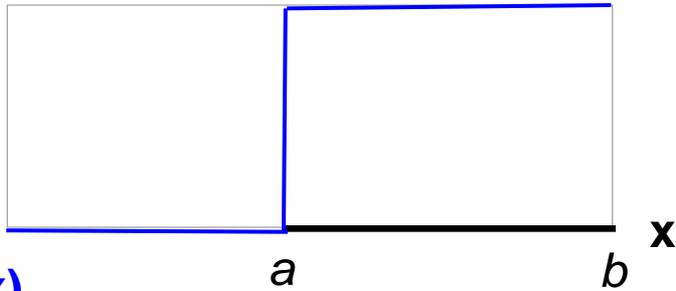
Нечеткие множества

Электроотрицательности элементов по Аллену

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H 2.30	$\chi_A \leq 2$ – металлы															(1) (H)	2 He 4.96
3 Li 0.91	4 Be 1.58	$\chi_A = 0.169 \times \frac{n_s \varepsilon_s + n_p \varepsilon_p}{(n_s + n_p) \times \text{ЭВ}}$										5 B 2.05	6 C 2.54	7 N 3.07	8 O 3.61	9 F 4.19	10 Ne 4.79
11 Na 0.87	12 Mg 1.29											13 Al 1.61	14 Si 1.92	15 P 2.25	16 S 2.59	17 Cl 2.87	18 Ar 3.24
19 K 0.73	20 Ca 1.03	21 Sc 1.19	22 Ti 1.38	23 V 1.53	24 Cr 1.65	25 Mn 1.75	26 Fe 1.80	27 Co 1.84	28 Ni 1.88	29 Cu 1.85	30 Zn 1.59	31 Ga 1.76	32 Ge 1.99	33 As 2.21	34 Se 2.43	35 Br 2.79	36 Kr 2.6
37 Rb 0.71	38 Sr 0.96	39 Y 1.12	40 Zr 1.32	41 Nb 1.41	42 Mo 1.47	43 Tc 1.51	44 Ru 1.54	45 Rh 1.56	46 Pd 1.59	47 Ag 1.87	48 Cd 1.52	49 In 1.66	50 Sn 1.82	51 Sb 1.98	52 Te 2.16	53 I 2.36	54 Xe 2.58
55 Cs 0.66	56 Ba 0.88	57* La 1.1	72 Hf 1.16	73 Ta 1.34	74 W 1.47	75 Re 1.60	76 Os 1.65	77 Ir 1.68	78 Pt 1.72	79 Au 1.92	80 Hg 1.76	81 Tl 1.79	82 Pb 1.85	83 Bi 2.01	84 Po 2.19	85 At 2.39	86 Rn 2.0
87 Fr 0.67	88 Ra 0.89	89** Ac 1.0	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
*Ln оценка ²		58 Ce 1.1	59 Pr 1.1	60 Nd 1.1	61 Pm 1.1	62 Sm 1.1	63 Eu 1.0	64 Gd 1.1	65 Tb 1.1	66 Dy 1.1	67 Ho 1.1	68 Er 1.1	69 Tm 1.1	70 Yb 1.1	71 Lu 1.1		
**An оценка ²		90 Th 1.1	91 Pa 1.1	92 U 1.2	93 Np 1.3	94 Pu 1.2	95 Am 1.3	96 Cm 1.2	97 Bk 1.2	98 Cf 1.2	99 Es 1.2	100 Fm 1.2	101 Md 1.2	102 No 1.2	103 Lr		

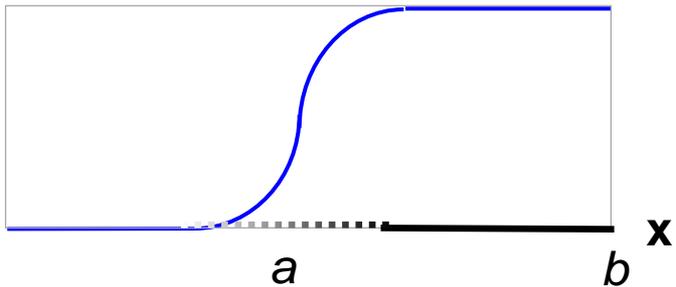
Нечеткие множества

$\mu(x)$



$x \in [a, b], \mu(x) = 1; x \notin [a, b], \mu(x) = 0$
– четкое множество $[a, b]$

$\mu(x)$

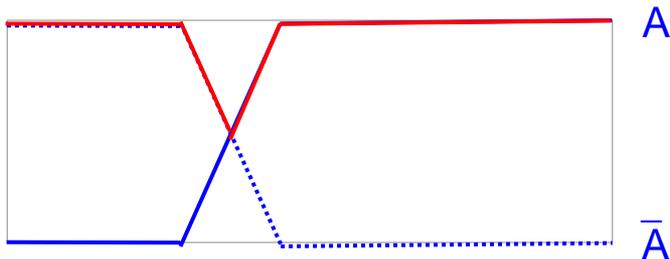


$x \in [a, b], \mu(x) \in [0, 1]$ – нечеткое множество
 $\mu(x)$ – функция принадлежности

нечеткие множества – средство свертки
воспринимаемой информации
функция принадлежности отражает
конкретные условия восприятия

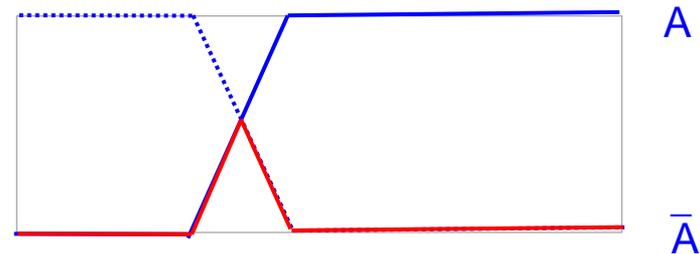
нечеткая логика отличается от классической

$A \cup B: \mu = \max(\mu_A, \mu_B)$



$A, \bar{A} \subset U, A \cup \bar{A} \neq U$
нет «исключения третьего»

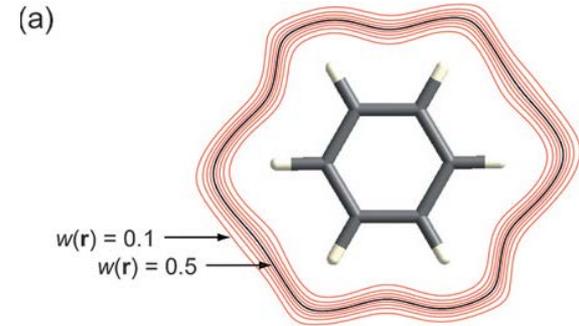
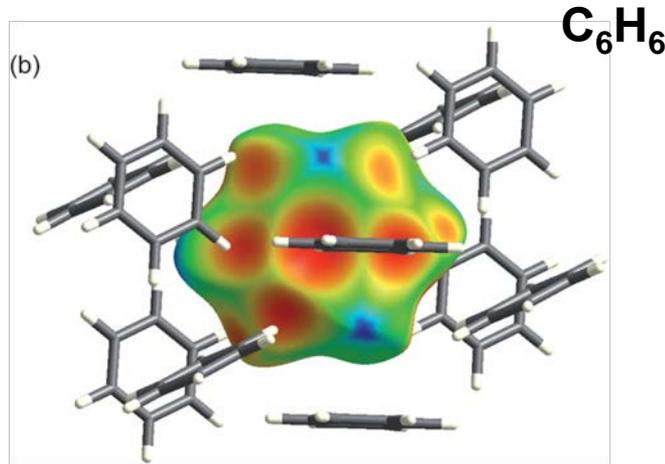
$A \cap B: \mu = \min(\mu_A, \mu_B)$



$A, \bar{A} \subset U, A \cap \bar{A} \neq \emptyset$
нет «закона противоречия»

Граница молекулярного «тела»: поверхность Хиршфельда

поверхность
Хиршфельда



Поверхность Хиршфельда – это граница многоатомного фрагмента (молекулы) в объеме кристалла. Принадлежность точки с координатами $\mathbf{r}=(x,y,z)$ внутри элементарной ячейки к объему определенной молекулы задает весовая функция $0 < w(\mathbf{r}) < 1$:

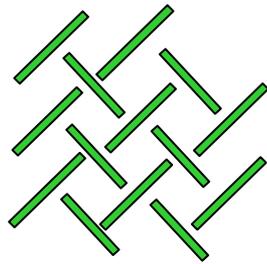
$$w(\mathbf{r}) = \frac{\sum_{\text{мол}} \rho_i^{\text{ат}}(\mathbf{r})}{\sum_{\text{крист}} \rho_i^{\text{ат}}(\mathbf{r})}$$

Функция $w(\mathbf{r})$ близка к 1 внутри молекулы и быстро приближается к 0 за ее пределами. Поверхности Хиршфельда с $w(\mathbf{r})=0.5$, разделяют кристалл на домены с небольшими лакунам между ними.

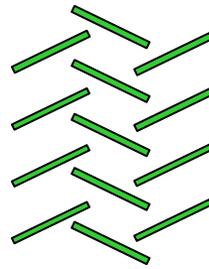
$w(\mathbf{r})$ - функция принадлежности точек внутри элементарной ячейки к «телу» молекулы.

Примеры нечеткой классификации

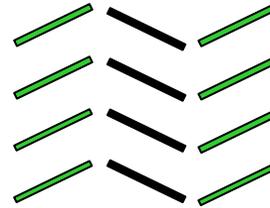
Мотивы упаковки уплощенных молекул



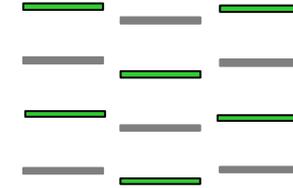
паркет



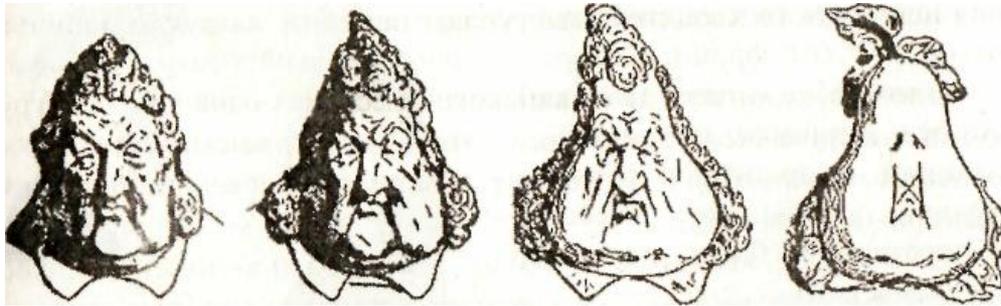
herringbone



наклонные стопки



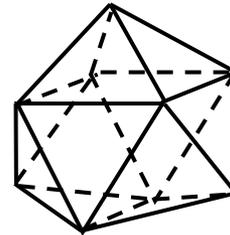
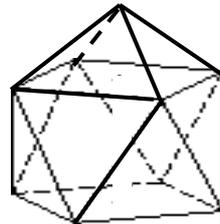
параллельные стопки



Шарль Филипон и Оноре Домье (1831). Превращение головы короля Луи-Филиппа в грушу

Координационные полиэдры с к.ч. 9

Тетрагональная антипризма с «шапкой»



Тригональная призма с тремя «шапками»

При большом к.ч. и неоднородном лигандном окружении координационный полиэдр – условное понятие

Нечеткие множества позволяют формализовать соотношения, выраженные на естественном языке: «в среднем больше», «как правило, меньше», «примерно одинаковы» и т.д. В кристаллографии и кристаллохимии не вполне определенные соотношения количественных параметров используются для классификации геометрических объектов и описания структур.

Геометрические параметры стандартных структурных фрагментов фактически являются *нечеткими числами* с эмпирически заданными функциями принадлежности. Классификация кристаллических структур по точности (например, в CSD) по существу основана на их отнесении к нечетким множествам.

Перспективы применения нечетких множеств в кристаллографии очень велики, так как ее основные понятия (средние длины связей и валентные углы, атомные радиусы, контакты, координационные полиэдры, мотивы упаковок и др.) фактически опираются на нечеткие множества.

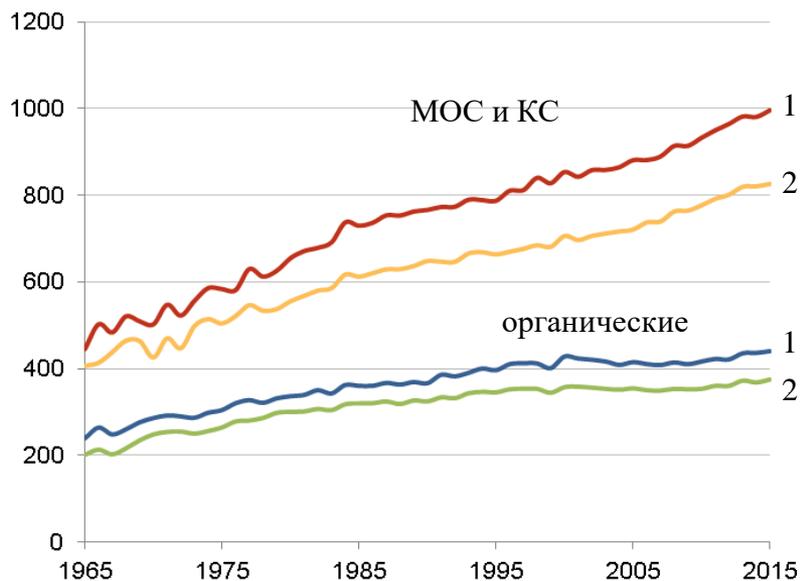
Одно из главных приложений *нечеткой логики* – распознавание образов, автоматическое управление и другие аспекты искусственного интеллекта. В кристаллографии и кристаллохимии этот подход открывает перспективы автоматического анализа кристаллических структур.

Спасибо за внимание!

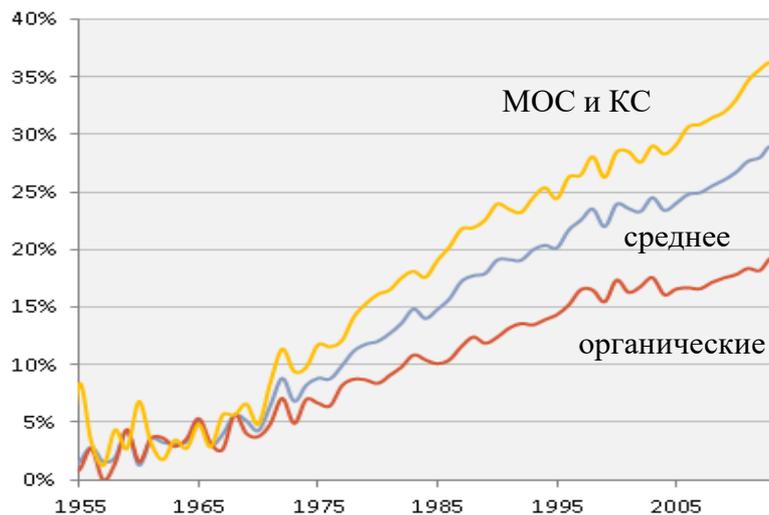
Динамика мировых структурных исследований по CSD

S. Ward, VIII Национальная кристаллохимическая конференция(Суздаль, 2016)

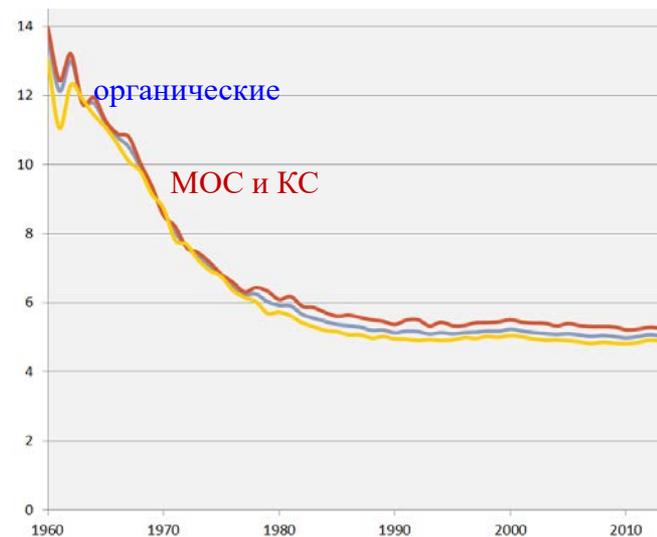
средняя
молекулярная
масса, ат. ед.



% разупорядоченных структур (в год)



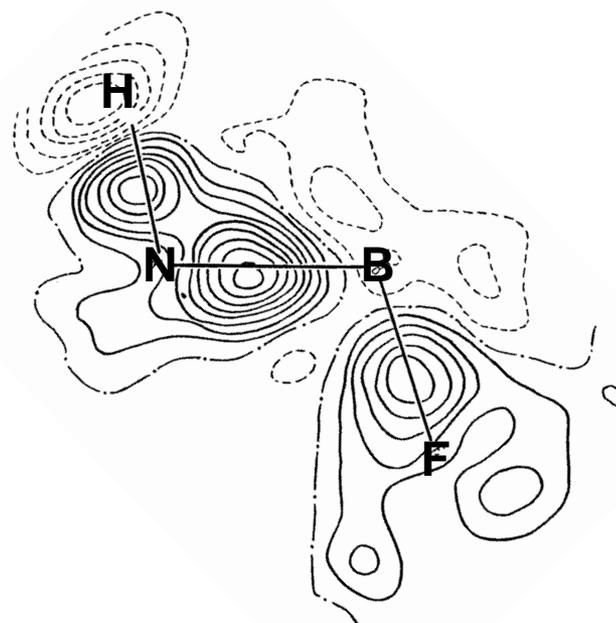
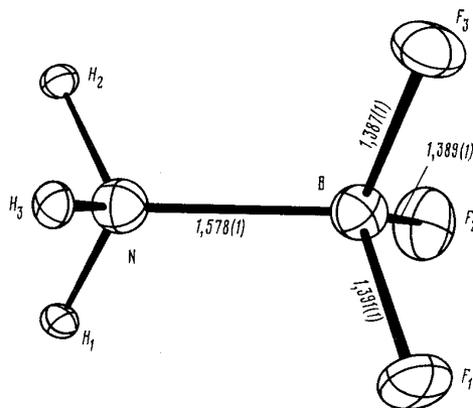
R-фактор



NH₃BF₃ Докл. АН СССР, 1985, 281(2), 340

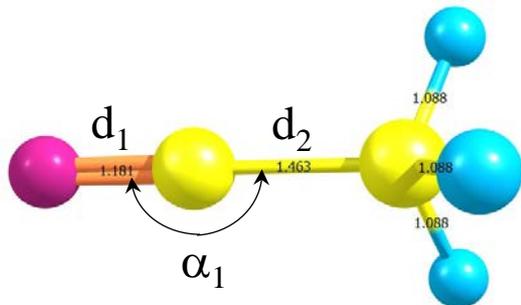
Заряды атомов в молекуле H₃NBF₃

Атом	Рентгеновские данные		Расчет		
	уточнение I	уточнение II	STO-3G	4-31G	ППДП/2
H	+0,17	+0,30	+0,26	+0,42	+0,18
N	-0,48	-0,90	-0,41	-1,02	-0,11
B	+0,75	+1,01	+0,56	+1,42	+0,56
F	-0,26	-0,34	-0,31	-0,53	-0,33

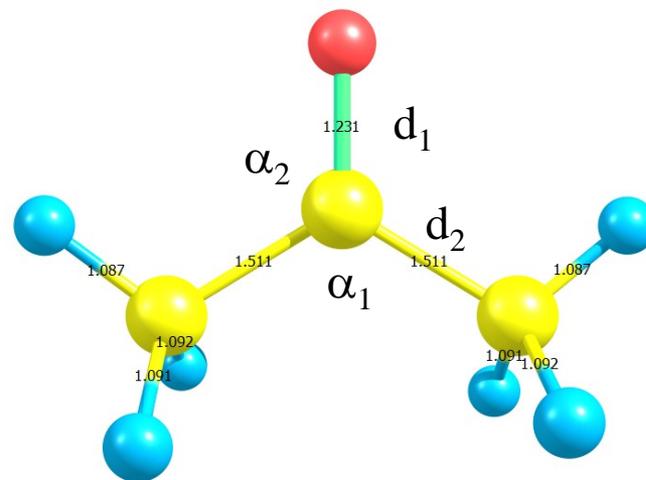


Малые молекулы

1. Много точных структур сольватов в Кембриджском банке (CSD).
2. Есть данные PCA для индивидуальных соединений.
3. Есть данные исследований индивидуальных молекул методами газовой электронографии (ЭГ) и микроволновой спектроскопии (mw).
4. Возможны точные квантовохимические расчеты с полной оптимизацией молекулярной геометрии.



ацетонитрил CH_3CN

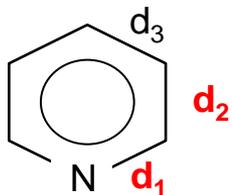
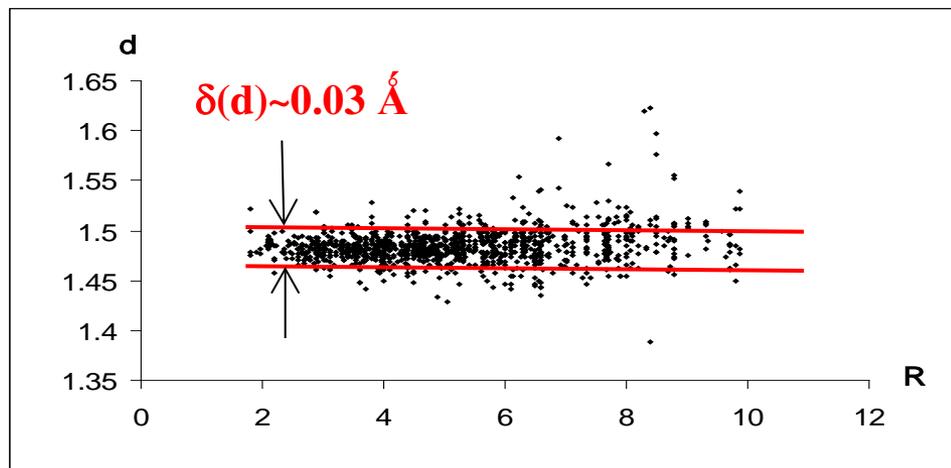
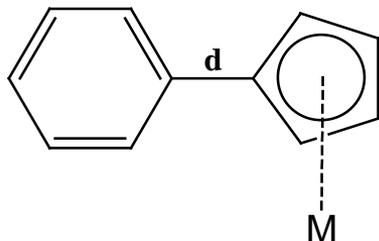


ацетон $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

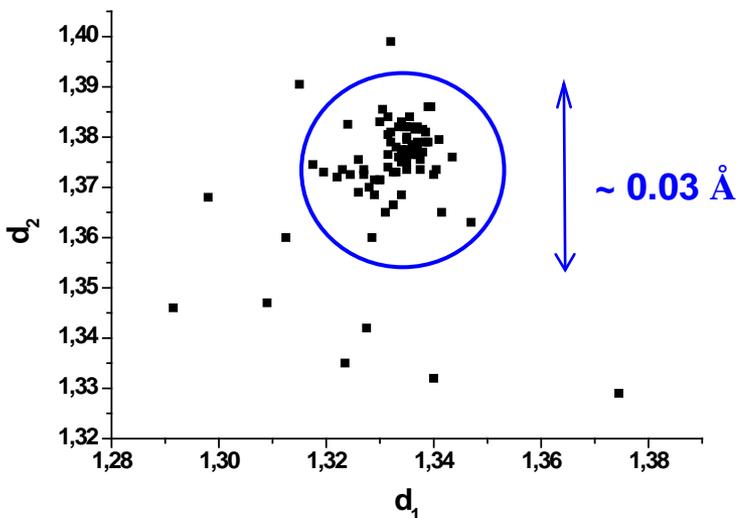
Точные данные из CSD для сольватов органических соединений: 1105 молекул. Семь исследований PCA ацетонитрила. Три mw- и одно mw+ЭГ-исследования. Квантовохимические расчеты *ab initio* в пяти приближениях.

Точные данные из CSD для сольватов органических соединений: 503 молекулы. Пять исследований PCA ацетона. Одно mw- и одно mw+ЭГ-исследования. Квантовохимические расчеты *ab initio* в пяти приближениях.

«Слепая область» в статистике данных РСА

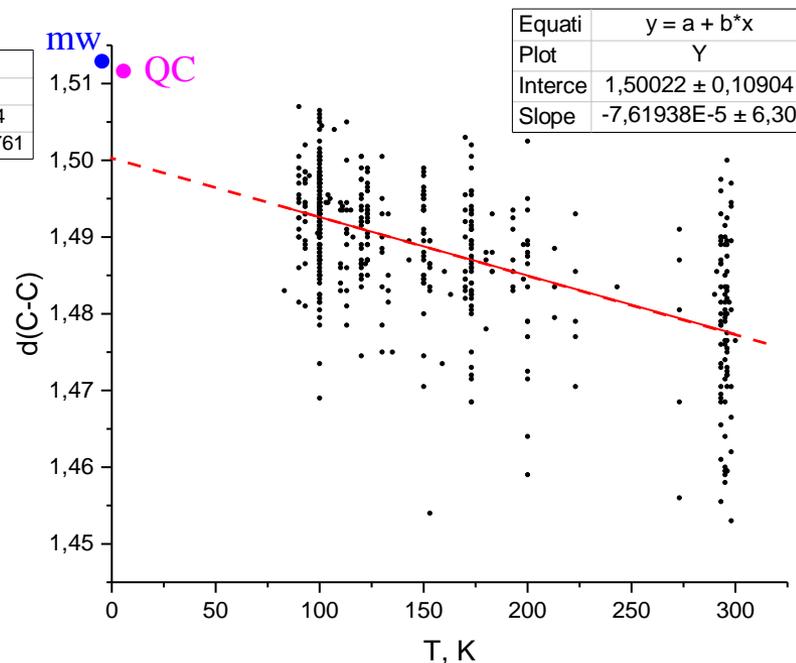
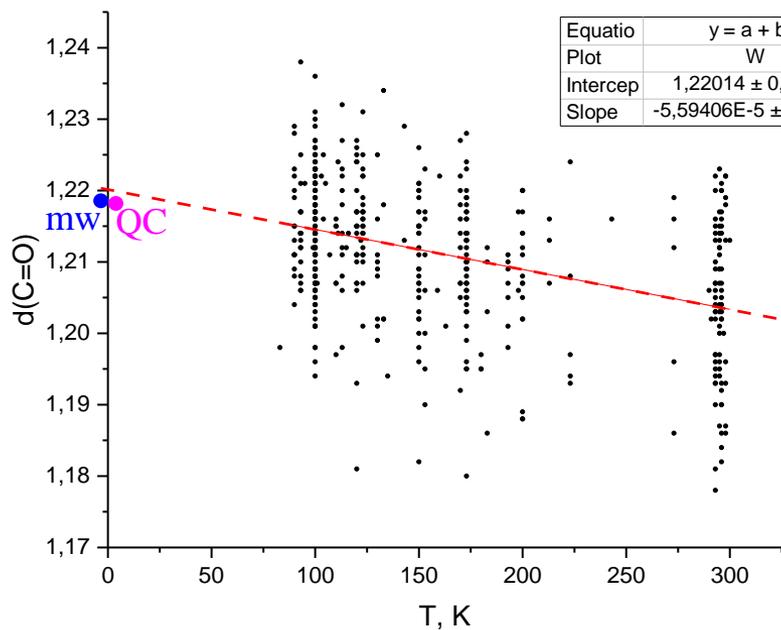
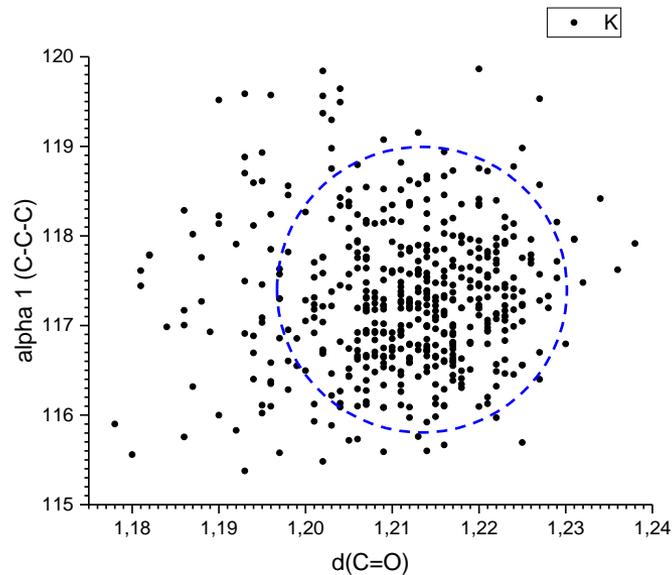
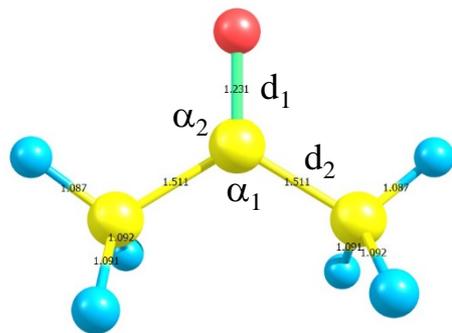


пиридин C_5H_5N ,
смешанные кристаллы,
118 молекул (CSD)

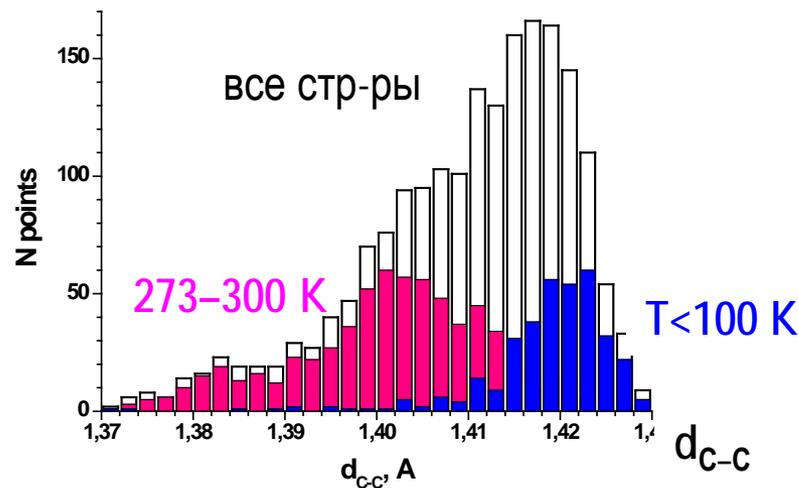
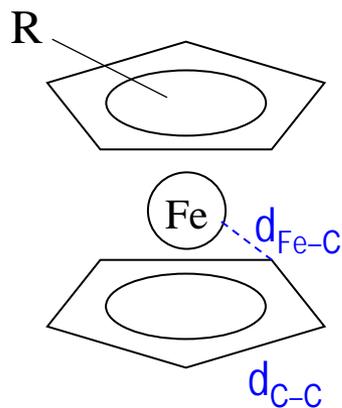
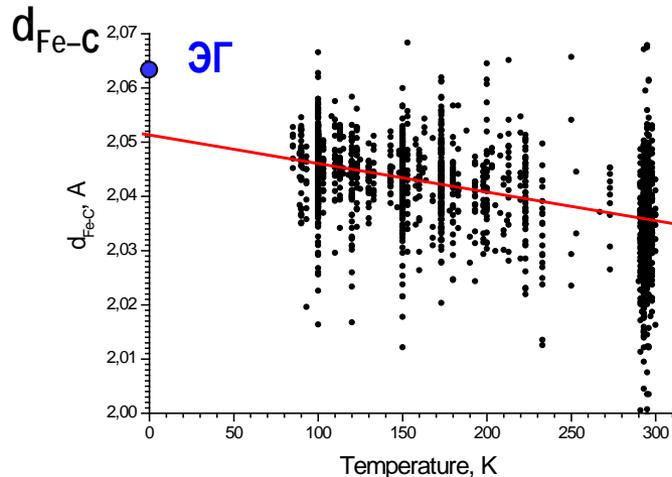
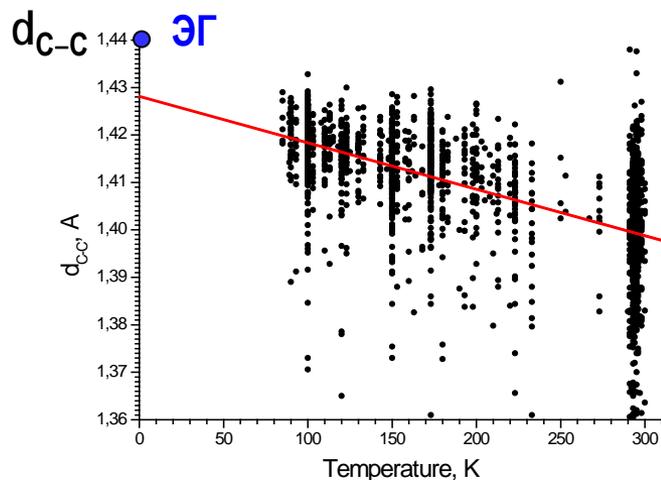


Y.L.Slovokhotov, A 'blind area' in geometrical parameters taken from crystal diffraction data. Cryst. Growth & Design, 2014, 14 (12), 6205–6216; DOI: [10.1021/cg5007428](https://doi.org/10.1021/cg5007428).

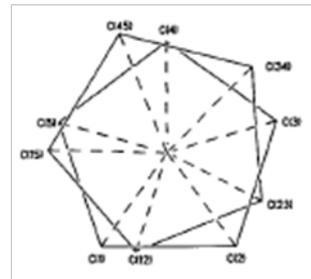
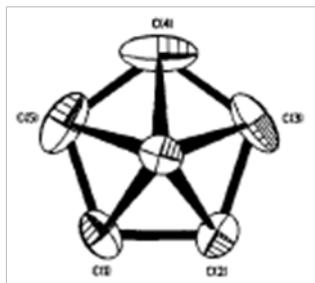
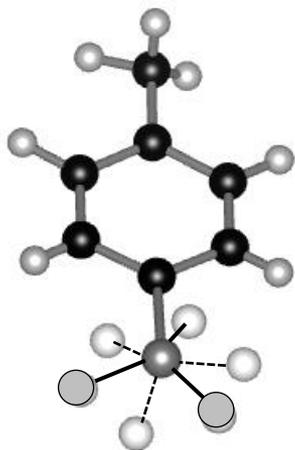
Длины связей C=O и C-C в ацетоне (CSD)



Фрагмент $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}$ в замещенных ферроценах (1970 точек)



Наиболее вероятная причина «плохой» статистики параметров – скрытое разупорядочение атомных позиций, выявляемое в прецизионных исследованиях (см. Antipin, M. Yu.; Böse, R. *Acta Cryst. B* 1996, 52, 314-322)



Ротационная разупорядоченность молекул кобальтоцена ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂Co в кристалле: эллипсоиды атомных смещений в 5-членном цикле и наложение ориентаций молекулы или конформеров (M.Yu.Antipin *et al.*, Struct. Chem. 1993, 4, 91).

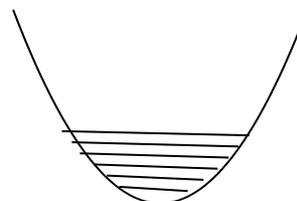
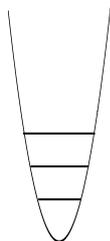
п-толилсульфонат
 $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$

«скрытая» разупорядоченность атомных позиций стабилизирует кристалл за счет повышения конфигурационной энтропии



дифенил
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5$

$$G_1 = U_0 - TS_1$$

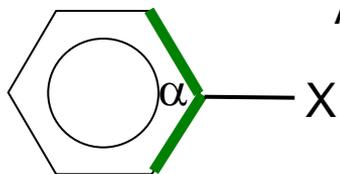


$$G_2 = U_0 - TS_2$$

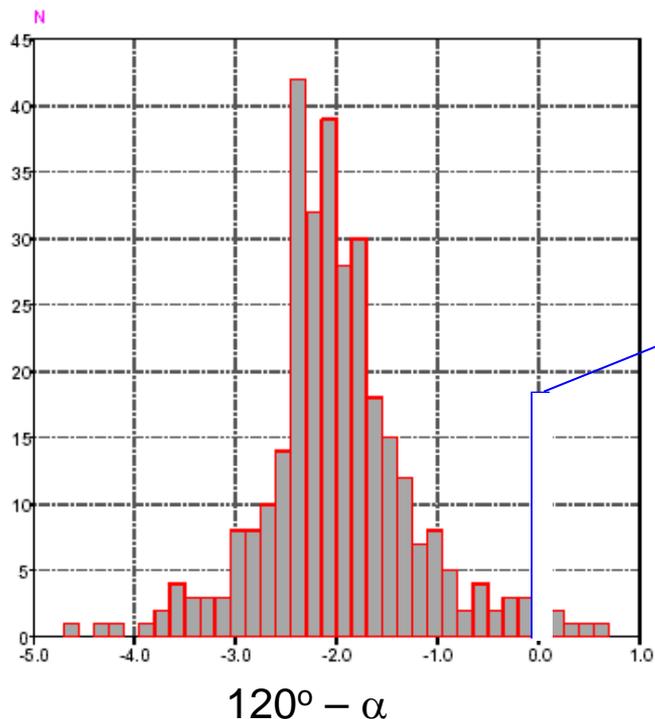
$$S_2 > S_1 \rightarrow G_2 < G_1$$

Влияние донорных и акцепторных заместителей X на геометрию аренового ядра

А, Доменикано, в кн, Молекулярные структуры... М., Мир, 1997, с. 510



КОЛ-ВО
ТОЧЕК



Молекулы толуола $C_6H_5CH_3$ (сольваты) низкая T, $R < 0.05$, отсутствие разупорядоченности 332 точки

задана «идеальная» геометрия C_6H_5

X	CH_3	Cl	NO_2
α	118.0	121.8	122.7

Электроноакцепторные заместители «уменьшают» атом C, увеличивая угол α . Донорные заместители «раздувают» атом C

Ошибка усреднения в CSD: «забор» (© ЛРСА ИНЭОС 1980-х г.г.)

782 точки

