

На правах рукописи

Золотарев Павел Николаевич

**СТРУКТУРНЫЕ ДЕСКРИПТОРЫ И ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ
СТРОЕНИЕМ И НЕКОТОРЫМИ ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Самара – 2018

Работа выполнена на кафедре физической химии и хроматографии ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева».

Научный руководитель:

Блатов Владислав Анатольевич
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Корлюков Александр Александрович
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН», г. Москва

Илюшин Григорий Дмитриевич
доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва

Ведущая организация:

ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)», г. Челябинск

Защита состоится «25» сентября 2018 г. в 16 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.217.05 при ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, ауд. 200.

Отзывы по данной работе в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 212.217.05; тел./факс: (846) 3322122; *e-mail*: orgchem@samgtu.ru. В отзыве просим указывать почтовый адрес, номер телефона, электронную почту, наименование организации, должность, шифр и наименование научной специальности.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного технического университета (ул. Первомайская, 18) и на сайте диссертационного совета Д 212.217.05 <http://d21221705.samgtu.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2018 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 212.217.05,
кандидат химических наук

Ивлева Елена Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Практическое применение молекулярных кристаллов и материалов на их основе в агрохимической, оборонной, микроэлектронной и фармацевтической индустрии требует глубокого понимания их магнитных, электронных, оптических и механических свойств. Например, при выращивании тонких пленок органических полупроводников с помощью техники молекулярно-лучевой эпитаксии в качестве подложек используются гладкие поверхности свежесколотых органических кристаллов, что требует наличия у последних совершенной спайности. Спайность молекулярных кристаллов обусловлена неоднородностью молекулярного силового поля, что может быть вызвано особенностями упаковки молекул и/или наличием различных по прочности межмолекулярных контактов. В частности, водородная связь представляет собой один из наиболее прочных и направленных видов межмолекулярного взаимодействия, который оказывает сильное влияние на упаковку молекул и, следовательно, в значительной степени определяет физические свойства молекулярных кристаллов. Так, например, известно, что кристаллы с двухпериодической системой водородных связей зачастую обладают спайностью по граням, в соответствующих кристаллографических плоскостях которых лежат водородносвязанные молекулярные слои.

Взаимосвязи «состав-структура», позволяющие прогнозировать структурные особенности кристаллов – такие как размерность и топология системы водородных связей – могут быть установлены при помощи комплексного анализа геометрических и топологических характеристик кристаллических структур из кристаллографических баз данных. Для выявления взаимосвязей «состав-структура» в молекулярных водородносвязанных кристаллах необходимы структурные дескрипторы, характеризующие как химические и геометрические свойства молекул, так и их связность между собой водородными связями. Важным достоинством геометрико-топологического подхода является возможность обработки статистическими методами больших объёмов экспериментальных структурных данных, что позволяет установить общие закономерности строения кристаллов. В свою очередь, нахождение взаимозависимостей «структура-свойство», в частности взаимосвязей между структурой молекулярного кристалла и наличием спайности вдоль плоскостей, соответствующих определённым молекулярным слоям, требует создания и последующего применения дескрипторов, характеризующих анизотропию межмолекулярного силового поля. Таким образом, разработка новых структурных дескрипторов, их приложение при поиске взаимосвязей «состав-структура-свойство» и последующее использование найденных взаимосвязей при прогнозировании свойств кристаллов остаются актуальными проблемами современной органической кристаллохимии.

В связи с этим **целью работы** являлось установление взаимосвязей между составом, строением молекул, способом их локального связывания, глобальной топологией системы водородных связей кристалла и спайностью молекулярных органических кристаллов.

Основные **задачи работы** заключались в следующем:

- проведение систематизации кристаллических структур органических молекулярных кристаллов на основе дескрипторов, описывающих локальную и глобальную связность молекул водородными связями;
- выявление взаимосвязей между дескрипторами локальной и глобальной связности молекул по результатам проведённой систематизации;
- использование найденных взаимосвязей для прогнозирования способа связывания молекул водородными связями в кристаллах ряда новых органических соединений;
- разработка новых структурных дескрипторов, позволяющих количественно охарактеризовать анизотропию прочности межмолекулярных взаимодействий в молекулярных кристаллах;
- прогнозирование спайности кристаллов ряда α -аминокислот и их сокристаллов, которые могут применяться в качестве перспективных кристаллических подложек для техники молекулярно-лучевой эпитаксии, на основе расчётов предложенных структурных дескрипторов и последующая экспериментальная проверка сделанных прогнозов.

Основные научные результаты и положения, выносимые на защиту:

- создана наиболее полная топологическая систематика 37422 структур водородно-связанных органических гомомолекулярных кристаллов;
- предложено топологическое обобщение понятия «супрамолекулярный синтон» и на его основе получена обширная систематика циклических водородно-связанных синтонов для выборок 98523 структур органических и 46135 структур металл-органических молекулярных кристаллов;
- впервые установлены вероятностные взаимосвязи между дескрипторами глобальной и локальной связности на основе топологического анализа 36564 структур гомомолекулярных органических кристаллов с кристаллографически эквивалентными молекулами с 3-, 2-, 1- и 0-периодической системой водородных связей;
- предложены два новых структурно-энергетических дескриптора – X параметр и индекс анизотропии AI – позволяющие количественно оценить анизотропию прочности межмолекулярных взаимодействий в молекулярных кристаллах;
- выявлены и экспериментально подтверждены взаимосвязи между значением предложенного структурно-энергетического дескриптора (X параметр) и спайностью молекулярных кристаллов.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые был проведён поиск взаимосвязей между дескрипторами глобальной и локальной связности в молекулярных водородно-связанных кристаллах. Предложено обобщение понятия «супрамолекулярный синтон» в рамках топологического представления кристаллической структуры. Разработаны структурные дескрипторы, позволяющие количественно охарактеризовать анизотропию прочности межмолекулярных взаимодействий в молекулярных кристаллах, а также найдена взаимосвязь между величиной одного из дескрипторов (X параметр) и спайностью молекулярных кристаллов. У одиннадцати выращенных кристаллов аминокислот обнаружена способность выдерживать значительные пластические деформации, не приводящие к

разрушению кристалла как целого, а также предложено объяснение наблюдаемого феномена.

Практическая значимость работы состоит в том, что найденные корреляции между дескрипторами локальной и глобальной связности позволяют давать оценку вероятности образования водородосвязанных сеток с заданной локальной и глобальной топологией связывания в органических молекулярных кристаллах, что может быть использовано при дизайне молекулярных кристаллов. Один из предложенных структурных дескрипторов (X параметр), характеризующий анизотропию межмолекулярных сил для данного молекулярного слоя, позволяет прогнозировать спайность молекулярных кристаллов. С применением предложенного дескриптора из Кембриджского банка структурных данных выделен ряд структур α -аминокислот и их со-кристаллов, которые могут найти применение в качестве перспективных кристаллических субстратов для техники молекулярно-лучевой эпитаксии.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обеспечена тщательностью проведения эксперимента, математической строгостью использованных моделей и алгоритмов, большим объемом изученных выборок, а также прецизионностью использованных рентгеноструктурных методов определения кристаллической структуры. Полученные данные согласуются с результатами исследований других авторов.

Результаты диссертационного исследования представлены в 5 статьях в рекомендованных ВАК рецензируемых журналах, а также в 5 тезисах докладов всероссийских и международных научных конференций: 1-я Международная научная конференция «Наука Будущего» (Россия, Санкт-Петербург, 2014), 2-я Совместная AIC-SILS конференция (Италия, Флоренция, 2014), XXIX Европейская кристаллографическая конференция ESM29 (Хорватия, Ровинь, 2015), VIII Национальная кристаллохимическая конференция (Россия, Суздаль, 2016), 2-я Международная научная конференция «Наука Будущего» (Россия, Казань, 2016).

Личный вклад автора. В основу диссертации положены результаты исследований, полученные автором или при его непосредственном участии в период 2013-2018 гг. в Межвузовском научно-исследовательском центре по теоретическому материаловедению при Самарском национальном исследовательском университете имени академика С.П. Королева. Автором проводился поиск и анализ литературных источников, отбор и топологический анализ структур молекулярных кристаллов, расчёт структурных дескрипторов и поиск взаимосвязей между их значениями, а также структурой и спайностью молекулярных кристаллов, расчёт вероятности образования водородосвязанных сеток с различной топологией, написание скриптов и программ на языке Python, выращивание кристаллов тринадцати выбранных аминокислот и последующая экспериментальная проверка их спайности. Индексирование граней кристалла и проверка кристаллической структуры на соответствие существующим кристаллоструктурным данным были проведены профессорами М. Морет и С. Риццато (Университет Милана, Италия). Синтез и последующее установление кристаллической структуры N-(4-метилфенилсульфонил)-L-серина осуществлены М.Н. Аршадом, А.М. Азири и З.М. Аль-Амшани (Университет Короля Абдулазиза, Саудовская Аравия). Синтез трёх гетероциклических карбогидразонамидов проведён к.х.н. Соколовым А.В.

(Самарский университет, Россия). Рентгеноструктурный анализ кристаллов и прогнозирование локальной связности водородными связями (методы Full Interaction Maps (FIM) и Hydrogen Bond Propensities (HBP)) молекул карбогидразонамидов с помощью модуля CSD-Materials программы Mercury выполнены с.н.с. Вологжаниной А.В. (ИНЭОС РАН, Россия). Подготовка публикаций выполнялась совместно с соавторами работ и научным руководителем.

Объем и структура работы. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы (111 источников) и приложения (9 таблиц). Текст диссертационной работы изложен на 120 машинописных страницах, включает 9 таблиц и 38 рисунков.

Диссертация выполнена в рамках программы Мегагрантов Правительства РФ (№ 14.В25.31.0005).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава представляет собой обзор литературы, *первая часть* которого посвящена описанию топологического подхода к представлению кристаллической структуры в виде *сетки* – простого связного периодического графа, вершинами которого являются атомы, а рёбра отождествлены с различными видами межатомных связей [1]. Полученные посредством процедуры упрощения полной сетки структуры, т.е. замены и/или удаления некоторой части вершин и/или рёбер, *базовые сетки*, характеризуют связность структурных единиц кристалла и описывают глобальную топологию кристалла. В главе дано описание основных характеристик сетки, которые позволяют установить её принадлежность к определённому *топологическому типу*, а также кратко изложены полученные к настоящему времени результаты топологической систематики молекулярных водородно-связанных кристаллов. Ретроспективно рассмотрены существующие методы описания локальной и глобальной топологии связывания молекул водородными связями в молекулярных кристаллах.

При описании глобальной топологии связывания кристаллических структур в настоящее время широко используется вышеупомянутый топологический подход, получивший значительное развитие в последние два десятилетия благодаря появлению программных комплексов [1], способных в автоматическом режиме обрабатывать большие объёмы кристаллоструктурных данных. Базовой сеткой для молекулярных кристаллов выступает граф, полученный из исходной полной сетки структуры посредством процедуры стандартного упрощения, включающей в себя представление молекулы в виде её центра масс, с сохранением связей молекулы с соседними посредством водородных связей. При этом все водородные связи между данной парой молекул трансформируются в одно ребро между центрами масс молекул (молекулярными центроидами) в упрощённой сетке (рис. 1). Обозначение топологического типа базовой сетки производится с применением одной из следующих номенклатур: трёхбуквенные обозначения базы RCSR, символы Фишера и Кох для 1- и 2-периодических сферических упаковок, а также ND_n номенклатура, используемая в базах TTD.

¹ Blatov V.A. et al. *Cryst. Growth Des.* 2014, **14**, 3576–3586.

Для описания характеристик локального связывания молекул водородными связями (рис. 1) в работе [2] было предложено обобщить символ, изначально применявшийся для описания координационных соединений [3]. Предложенный символ молекулярного типа связывания (СМТС) записывается в виде $L^{mbktpghond}$. Каждая топологически неэквивалентная (по-разному связанная водородными связями) молекула (L) обозначается одной из букв М, В, Т, К, Р, G, Н, О, N, D в зависимости от количества $n=1-10$ атомов (и акцепторов, и доноров водородной связи), участвующих в образовании межмолекулярных водородных связей (мы называем эти атомы *активными центрами*). Атомы, участвующие в образовании только внутримолекулярных водородных связей, не учитываются, поскольку они не влияют на связность молекул в кристалле. Общее число молекул, связанных с данной, записывается в виде надстрочной части символа $mbtkpghond\dots$, в которой каждое число m, b, t, k, \dots равно количеству молекул, связанных с данной одной, двумя, тремя, четырьмя, ... водородными связями, соответственно (рис. 1).

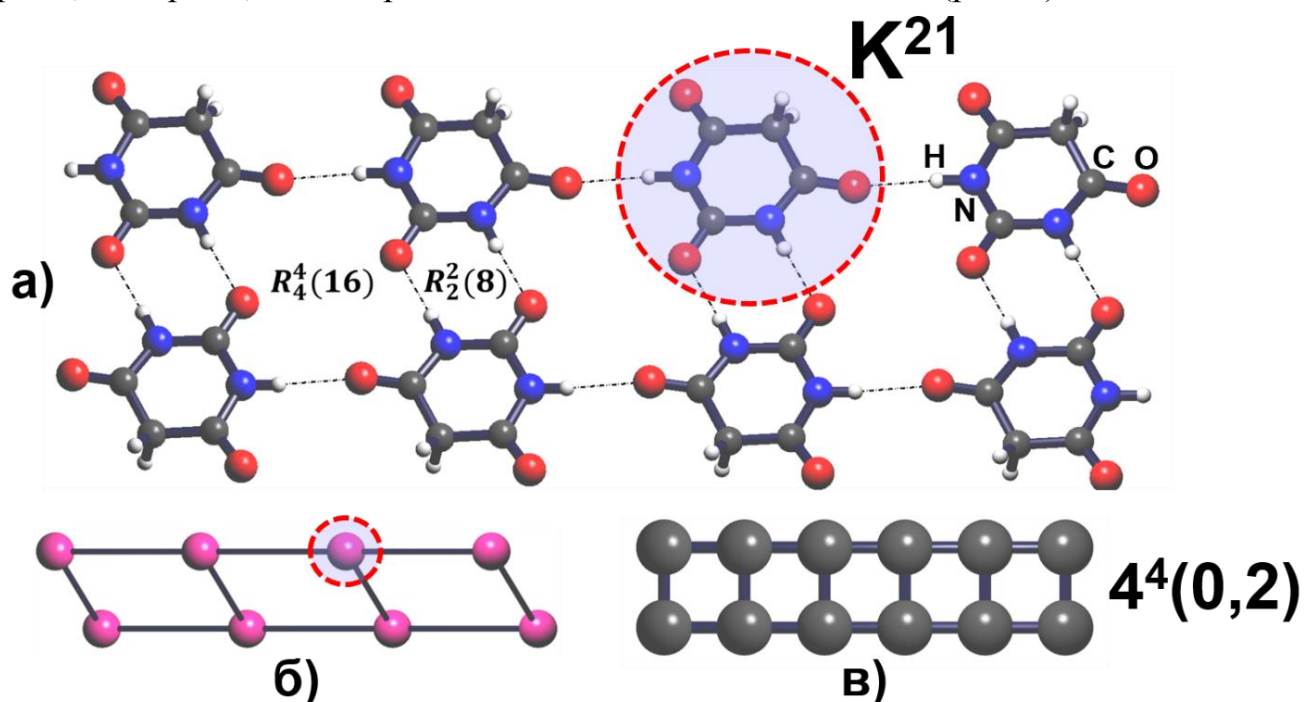


Рис. 1. Пример описания структуры молекулярного водородносвязанного кристалла барбитуровой кислоты (BARBAC01) [4]: (а) фрагмент кристаллической структуры. Локальное связывание молекул можно охарактеризовать с помощью СМТС – K^{21} , а циклические синтоны $(HNC(O))_n$ с помощью символов $R_2^2(8)$ ($n=2$) и $R_4^4(16)$ ($n=4$). (б) Базовая сетка, описывающая глобальную топологию 1-периодической системы водородных связей, состоит из центроидов молекул (вершины), соединённых водородными связями (рёбра), и характеризует глобальную связность молекул в кристалле. Наиболее симметричное вложение базовой сетки (в) топологического типа $4^4(0,2)$.

Предложенный в работах М. Эттер [5] метод анализа набора графов, позволяет описывать супрамолекулярные водородносвязанные синтоны – стабильно встречающиеся в кристаллах конечные и бесконечные структурные фрагменты в

² Aman F. et al. *CrystEngComm*. 2014, **16**, 1963–1970.

³ Serezhkin V. et al. *Acta Cryst.* 2009, **B65**, 45–53.

⁴ Здесь и далее в квадратных скобках указаны буквенные коды кристаллических структур в Кембриджском банке структурных данных (КБСД)

⁵ Etter M.C. et al. *Acta Cryst.* 1990, **B46**, 256–262.

рамках супрамолекулярного ансамбля, образованного водородными связями. Например, для описания циклических водородносвязанных синтонов используется символ $R_d^a(N)$, где d – число доноров водородной связи, a – число акцепторов водородной связи; N – число атомов, входящих в образованный цикл.

Во второй части первой главы рассмотрены методы прогнозирования локального связывания молекул водородными связями в кристаллах. Реализованные в программе Mercury [6] методы FIM и НВР основаны на использовании информации о геометрических характеристиках межмолекулярных контактов в известных кристаллических структурах молекулярных кристаллов, хранящихся в КБСД. Наряду с этими методами, широко применяется анализ карт распределения молекулярного электростатического потенциала, позволяющий определить степень сродства донорных/акцепторных атомов к образованию водородной связи по величине положительного/отрицательного электростатического потенциала в соответствующих областях пространства вокруг молекулы. Также кратко рассмотрены методы инженерии кристаллов (*crystal engineering*).

В третьей части даётся описание квантово-химических методов, вошедших в стандартную практику анализа и моделирования структуры и свойств молекулярных кристаллов. В органической кристаллохимии широкое распространение получил метод PIXEL [7], который основан на численном интегрировании классических уравнений, описывающих электростатическое и дисперсионное взаимодействия, по электронным плотностям изолированных молекул, что позволяет разделить суммарную парную энергию межмолекулярных взаимодействий на электростатическую, поляризационную, дисперсионную и обменную составляющие. Метод атом-атомных потенциалов AA-CLP [8] позволяет производить быстрые предварительные расчёты, что может быть использовано для скрининга больших выборок структур молекулярных кристаллов. Дополнительно рассмотрены существующие методы описания анизотропии прочности межмолекулярных взаимодействий в молекулярных кристаллах.

Четвёртая часть первой главы посвящена описанию основных методов прогнозирования плоскостей спайности в молекулярных кристаллах на основе анализа установленной кристаллической структуры.

Во второй главе диссертации дано описание объектов исследования, использованных методов анализа и моделирования структур молекулярных кристаллов, методов выращивания и последующей экспериментальной проверки спайности кристаллов, а также представлены полученные результаты. Информация по общему количеству исследованных соединений, кристаллоструктурные данные по которым были отобраны из КБСД с помощью комплекса программ ToposPro [1], приведена в табл. 1. Дополнительно топологическая систематизация была проведена для выборки 858 структур гомомолекулярных органических кристаллов с 2-периодической системой водородных связей, содержащих кристаллографически неэквивалентные молекулы.

⁶ Macrae C.F. et al *J. Appl. Cryst.* 2008, **41**, 466–470.

⁷ Gavezzotti A. *J. Phys. Chem. B.* 2002, **106**, 4145–4154.

⁸ Gavezzotti A. *New J. Chem.* 2011, **35**, 1360–1368.

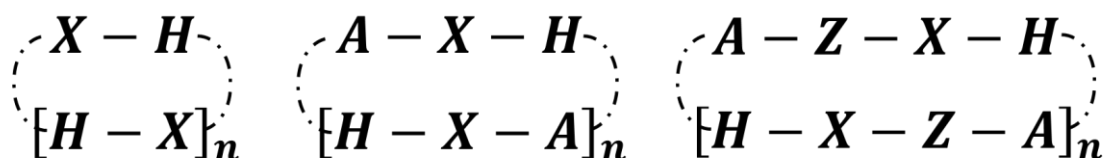
Топологические дескрипторы локальной (СМТС) и глобальной топологии (топологический тип базовой сетки) были рассчитаны в автоматическом режиме с помощью программы ADS комплекса ToposPro. Для детектирования водородных связей во фрагменте **D-H...A** (**D**=N, O; **A**=N, O, F, S, Cl) в программе AutoCN комплекса ToposPro использовали следующие дополнительные геометрические критерии: $d(\text{H}\dots\text{A}) \leq 2.5 \text{ \AA}$; $d(\text{D}\dots\text{A}) \leq 3.5 \text{ \AA}$; $\angle\text{D-H}\dots\text{A} \geq 120^\circ$. В случае атомов **A**=S, Cl расстояния $d(\text{H}\dots\text{A})$ и $d(\text{D}\dots\text{A})$ увеличены на 0.2 Å.

Таблица 1

Общее количество исследованных структур

Вид исследования		Количество проанализированных структур и размерность системы водородных связей				Версия КБСД
		0D	1D	2D	3D	
Топологическая систематика и поиск корреляций между топологическими дескрипторами в гомомолекулярных кристаллах, содержащих водородные связи		8478	20235	5194	2657	вер. 5.34, ноябрь 2012
Систематика циклических водородносвязанных синтонов в молекулярных кристаллах	Органические соединения	98523				вер. 5.38, ноябрь 2016
	Металл-органические соединения	46135				
Отбор структур кристаллов производных α-аминокислот – потенциальных субстратов в технике молекулярно-лучевой эпитаксии				199		вер.5.36, февраль 2015

Для автоматизации топологического анализа было формализовано понятие «супрамолекулярный синтон», в качестве которого мы рассматриваем конечный или бесконечный подграф полной (неупрощённой) сетки исходной кристаллической структуры, имеющий рёбра, соответствующие невалентным межмолекулярным контактам. Поиск трёх типов циклических водородносвязанных синтонов (рис. 2), был осуществлён с помощью реализованного в ToposPro алгоритма поиска конечного фрагмента в бесконечной периодической сетке структуры.



A, X: N, O Z: B, C, N, O, Si, P, S

Рис. 2. Три группы синтонов, исследованных в работе. Для первой группы $n=1\div 5$; для второй группы $n=1\div 3$; для третьей группы $n=1\div 2$. В общей сложности рассмотрено 102 различных синтона, имеющих не более двенадцати атомов в цикле.

Вероятность реализации (P) определённого водородносвязанного мотива в кристаллах трёх новых гетероциклических карбогидразонамидов (**1-3**) и N-(4-метилфенилсульфонил)-L-серина (**4**) (рис. 3) рассчитывали, используя формулу полной вероятности (1), как произведение вероятности реализации определённого

типа связывания молекулы в кристалле (p_{mc}), вероятности реализации определённой периодичности системы водородных связей при данном типе связывания молекул ($p_{разм}$) и вероятности реализации данной топологии системы водородных связей при данной связности молекулы и данной периодичности ($p_{мон}$):

$$P = p_{mc} \times p_{разм} \times p_{мон} \quad (1)$$

Значения вероятностей $p_{разм}$ и $p_{мон}$ были получены на основе анализа распределений типов связывания молекул и топологии системы водородных связей в депонированных в КБСД кристаллических структурах.

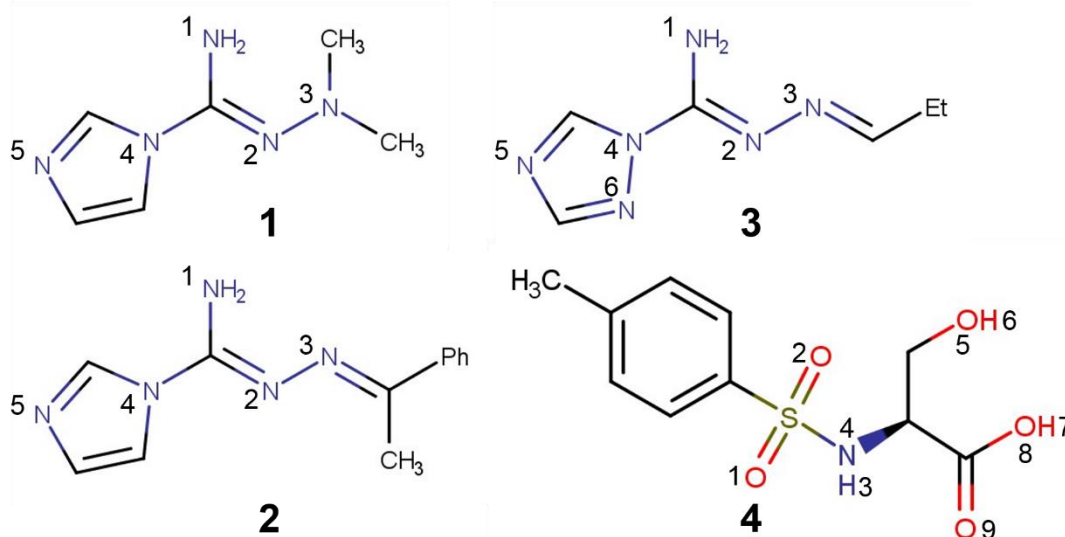


Рис. 3. Молекулы, для которых был дан прогноз топологии системы водородных связей в кристаллах; **1:** (E)-N',N'-диметил-1H-имидазол-1-карбогидразонамид; **2:** (1E,N'E)-N'-(1-фенилэтилиден)-1H-имидазол-1-карбогидразонамид; **3:** (1E,N'E)-N'-пропилиден-1H-1,2,4-триазол-1-карбогидразонамид; **4:** N-(4-метилфенилсульфонил)-L-серин. Донорные атомы азота в молекулах карбогидразонамидов пронумерованы. В молекуле **4** пронумерованы как потенциальные донорные, так и акцепторные атомы.

С целью ограничения круга рассматриваемых типов связывания для молекул **1-3** при расчёте вероятности p_{mc} были применены: (i) анализ карт распределения молекулярного электростатического потенциала, методы (ii) FIM и (iii) НВР. Эти методы позволяют учесть особенности каждой из молекул и дать аргументированные прогнозы участия их активных центров при образовании водородных связей. Для получения данных о вероятных центрах связывания методами FIM и посредством анализа распределения молекулярного электростатического потенциала на изоповерхности молекулы (соответствующей электронной плотности в $0.001 \text{ e}/\text{бор}^3$) была проведена оптимизация геометрии изолированных молекул **1-3** с помощью программы Gaussian09 в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP и базисного набора 6-311G++(d,p). Определение наиболее вероятного типа связывания молекулы **4**, проведено путём анализа одиннадцати отобранных из КБСД кристаллических структур, содержащих фрагмент серина, на предмет участия его активных центров в образовании водородных связей.

Для объективного количественного описания и анализа анизотропии межмолекулярных взаимодействий нами предложены два новых интегральных структурно-энергетических дескриптора. Первый дескриптор – *X параметр* – количественно характеризует долю энергии межмолекулярных взаимодействий

(ММВ) в данном выбранном молекулярном слое по отношению к суммарной энергии ММВ в модельной сферической области (рис. 4). Параметр X рассчитывается по формуле (2) как отношение суммы энергий ММВ между парами *центральная молекула – молекулы в слое* (n молекул в том же слое, что и центральная молекула) и суммой энергий ММВ между парами *центральная молекула – все молекулы окружения* (m молекул в сферическом кластере):

$$X = \frac{\sum_2^n E_{1n}}{\sum_2^m E_{1m}}, \quad (2)$$

где E_{1n} и E_{1m} равны величинам парных энергий ММВ, рассчитанным методом PIXEL. Параметр X может принимать значения в интервале от 0 до 1. Чем ближе значения X параметра к 1, тем прочнее связаны молекулы внутри данного молекулярного слоя, и тем слабее взаимодействие между соседними слоями. Соответственно, такому слою соответствует бóльшая анизотропия прочности межмолекулярных взаимодействий. Наоборот, близкие к нулю значения X параметра соответствуют молекулярным слоям, в которых молекулы слабо связаны. Такая ситуация может возникнуть, например, при рассмотрении плоскостей с низкой ретикулярной плотностью.

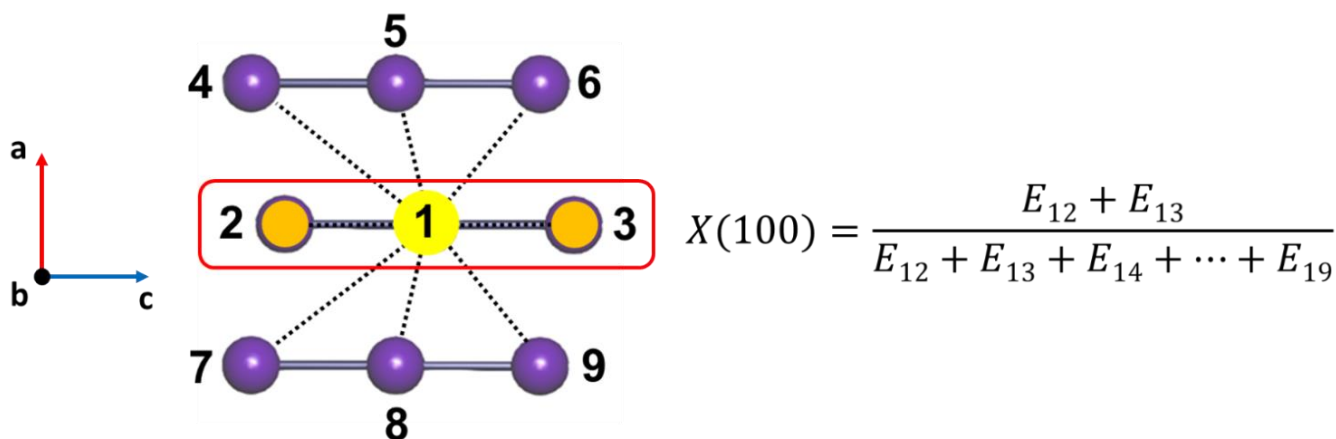


Рис. 4. Фрагмент базовой сетки кристаллической структуры. Молекулярные слои (100), для которых рассчитывается X параметр, представлены в виде соединённых сплошными линиями сфер (центроиды молекул). Прерывистыми линиями соединены молекулярные пары *центральная молекула – молекула окружения*, для которых рассчитывается энергия ММВ.

Второй предложенный дескриптор – *индекс анизотропии AI* – характеризует анизотропию прочности ММВ в кристаллической структуре в целом. Расчёт индекса анизотропии производится по формуле (3):

$$AI = \frac{|\sum_i^{CN} \overrightarrow{EV}_i|}{\sum_i^{CN} |\overrightarrow{EV}_i|}, \quad (3)$$

где CN – число соседей в первой координационной сфере молекулы, \overrightarrow{EV} – «энергетический» вектор, направление которого совпадает с направлением вектора, берущего начало в центре масс центральной молекулы и заканчивающегося в центре масс молекулы из первой координационной сферы, а длина равна модулю величины энергии взаимодействия (рис. 5). Индекс анизотропии AI также принимает значения в интервале от 0 до 1. Близкие к 1 значения индекса анизотропии возможны для структур, в которых для молекулы в её первой координационной сфере имеется

межмолекулярный контакт, значительно превосходящий по прочности все остальные. Наоборот, значение AI будет близким к нулю, например, для кристаллов, в которых молекула равномерно окружена соседями, энергия взаимодействия с которыми практически одинакова.

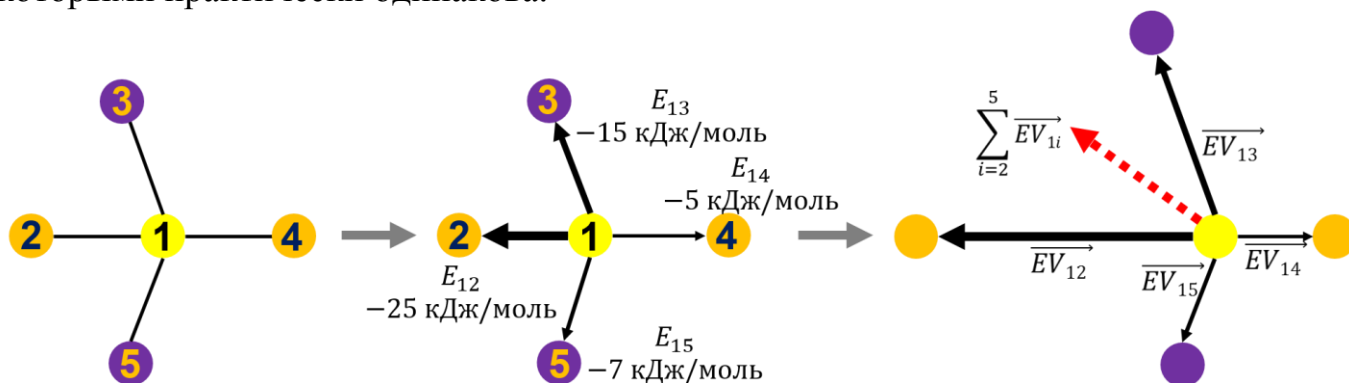


Рис. 5. Преобразование первой координационной сферы центральной молекулы для расчёта индекса анизотропии. Черные векторы (сплошная линия) – «энергетические» векторы \vec{EV} , красный вектор (прерывистая линия) – векторная сумма $\sum_i^{CN} \vec{EV}_i$.

Предположение о том, что высокая анизотропия прочности ММВ, может обуславливать наличие в кристалле плоскостей спайности, подтверждается расчётом X параметра для молекулярных слоёв, соответствующих известным плоскостям спайности ряда молекулярных кристаллов: антрацен (ANTCEN14) – X(001) = 0.78, ацетилсалициловая кислота (ACSALA) – X(100) = 0.84, α -глицин (GLYCIN63) – X(010) = 0.79.

С целью поиска потенциальных кристаллических подложек для выращивания тонких плёнок органических полупроводников, а также дополнительной экспериментальной проверки предположения о взаимосвязи между спайностью и значением параметра X для соответствующего молекулярного слоя, из КБСД были отобраны и проанализированы 199 структур кристаллов производных аминокислот. Из полученного списка были выбраны двенадцать структур легкодоступных соединений, имеющих большие значения X параметра для водородносвязанных слоёв.

Выращивание отобранных кристаллов (табл. 2) проводилось в термостате при температуре $30 \pm 0.05^\circ\text{C}$ методом изотермической диффузии паров изопропанола (антирастворитель) в растворы соответствующих индивидуальных аминокислот или их эквимольных смесей в деионизированной воде. Кристаллы β -аланина были выращены в термостате из водного раствора методом изотермического испарения растворителя.

Наличие спайности кристалла проверялось путём надавливания острым лезвием на доступные грани кристалла, лежащего на предметном столике микроскопа. Лёгкое раскалывания кристалла по плоскости, параллельной одной из граней кристалла говорит о наличии спайности по соответствующей плоскости. Кристаллы L-лейцин – D-метионин удалось получить только в форме тонких полых трубочек, что не позволило провести опыты по определению спайности этих кристаллов.

Результаты экспериментов по проверке механических свойств выращенных кристаллов

Код КБСД	Название	Система водородных связей					Плоскость спайности*
		Топология	СМТС	Плоскость (hkl)	X (hkl) (AA-CLP)	X (hkl) (PIXEL)	
DLILEU02	DL-изолейцин	4 ⁴ Ia	P ⁴¹	(001)	0.927	0.967	(001)
VALIDL02	DL-валин	4 ⁴ Ia	P ⁴¹	(001)	0.845	0.949	(001)
BERNIV	L-лейцин – D-метионин	4 ⁴ Ia	P ⁴¹	(010)	0.899	0.931	-
FIVGEW	DL-2-фенилглицин	4 ⁴ IIb	P ⁶	(100)	0.951	0.943	(100)
FITHIZ	L-изолейцин – D-аланин	4 ⁴ IIb	P ⁶	(001)	0.944	0.981	(001)
BERQEU	L-валин – D-норвалин	4 ⁴ IIb	P ⁶	(100)	0.940	0.950	(100)
FITJEX	L-изолейцин – D-норвалин	4 ⁴ IIb	P ⁶	(100)	0.937	0.966	(100)
FITLID	L-изолейцин – D-метионин	4 ⁴ IIb	P ⁶	(100)	0.934	0.944	(100)
POVYIJ	L-фенилаланин – D-норвалин	4 ⁴ IIb	P ⁶	(001)	0.928	0.988	(001)
POVYOP	L-фенилаланин – D-метионин	4 ⁴ IIb	P ⁶	(001)	0.926	0.928	(001)
BERQIY	L-валин – D-метионин	4 ⁴ IIb	P ⁶	(100)	0.899	0.965	(100)
LMETON02	L-метионин	5L7	P ³²	(001)	0.968	0.976	(001)

* Экспериментально определённая плоскость спайности кристалла

Во время экспериментальной проверки механических свойств выращенных молекулярных кристаллов было обнаружено, что все выращенные кристаллы (табл. 2) относятся к так называемым гибким кристаллам (*bending crystals*) [9], способным претерпевать значительные пластические деформации, не приводящие к разрушению кристалла. Для проверки гипотезы, позволяющей объяснить наблюдаемое поведение гибких кристаллов, нами было проведено моделирование процесса сдвига молекулярных слоёв в одиннадцати выбранных кристаллах, для которых экспериментально была установлена принадлежность к типам хрупких или гибких кристаллов. Моделирование проводилось методами теории функционала плотности при помощи программы VASP с применением обменно-корреляционного функционала PBE и эмпирических поправок на дисперсионное взаимодействие D3. Задачей моделирования являлось установление энергетических профилей скольжения и выявление барьеров, препятствующих сдвигу молекулярных слоёв в данной системе скольжения. Для каждой кристаллической структуры была выбрана суперячейка, содержащая как минимум два молекулярных слоя (в направлении, перпендикулярном плоскости скольжения). После чего был подготовлен набор конфигураций, в которых один из слоёв смещался относительно другого в плоскости скольжения с шагом в 1/10 величины выбранных направлений скольжения [uvw]. Геометрия сгенерированных описанным способом структур была оптимизирована с применением опции *Selective Dynamics*, что обеспечивало сохранность

⁹ Reddy C.M et al. *Cryst. Growth Des.* 2006, **6**, 2720–2731.

относительного расположения смещённых слоёв, но не препятствовало их разделению в направлении, перпендикулярном плоскости скольжения.

В третьей главе диссертации обсуждаются результаты проведённых исследований. В *первой части* приведены результаты топологической систематики и корреляции, выявленные между дескрипторами локальной и глобальной связности при анализе их распределений. Распределение 36564 структур водородносвязанных кристаллов с кристаллографически эквивалентными молекулами по 318 топологическим типам показывает, что наиболее часто встречающимися (рис. 6) среди 3-периодических сеток являются алмазная сетка **dia** (24.3%) и примитивная кубическая сетка **pcu** (10.5%), а среди 2-периодических сеток квадратная плоская сетка **sql** (54.8%) и гексагональная плоская сетка **hcb** (29.9%). Для 1- и 0-периодических водородносвязанных сеток наиболее характерны топологические типы простой цепи 2C1 (92.3%) и димерный тип 1M2-1 (98.5%). Намного менее распространены лестничный тип 4⁴(0,2) (4.5%) и тетрамерный тип 2M4-1 (0.8%) для 1- и 0-периодических сеток, соответственно.

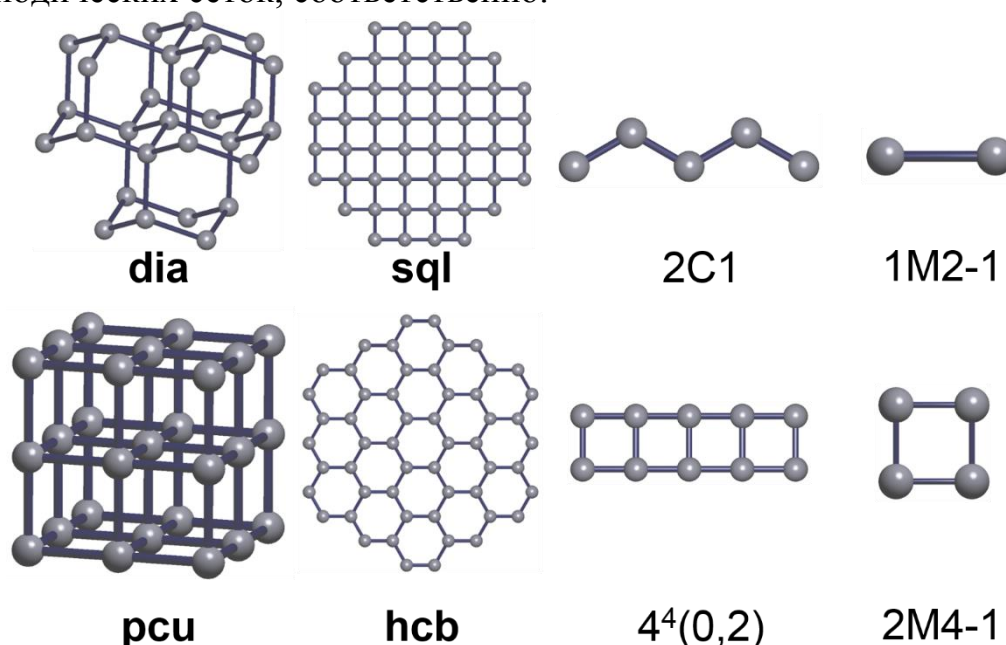


Рис. 6. Наиболее распространённые топологические типы (слева направо) 3-, 2-, 1- и 0-периодических базовых сеток в гомомолекулярных водородносвязанных органических кристаллах с кристаллографически эквивалентными молекулами.

Распределение типов связывания молекул показывает, что наиболее распространёнными и вторыми по распространённости типами связывания являются типы K^4 и G^6 , K^4 и K^{21} , B^2 и K^{02} , B^{01} и B^2 для кристаллов с 3-, 2-, 1- и 0-периодической системой водородных связей соответственно. В общем случае наиболее распространены те типы связывания, в которых число активных центров совпадает с количеством водородных связей, образуемых молекулой.

Распределение топологических типов базовых сеток в кристаллах с кристаллографически неэквивалентными молекулами и 2-периодической системой водородных связей показывает, что унинодальные сетки преобладают над полинодальными, т.е. сетками, имеющими несколько топологически неэквивалентных узлов, и обнаруживаются в 76.2% рассматриваемых структур. В 10.3% структур имеются молекулы с СМТС B^2 и T^{11} , которые играют роль

спейсеров и не влияют на топологию базовой сетки. Два лидирующих топологических типа – **sql** (30.9%) и **hcb** (33.7%) – остаются теми же самыми. Наиболее распространенная базовая бинадальная сетка 4,4L15 найдена лишь в 1% структур. Таким образом, молекулы, несмотря на симметричную неэквивалентность, склонны участвовать в образовании схожих водородносвязанных паттернов в структуре.

Анализ рассмотренных выше распределений позволяет выявить корреляции между дескрипторами, характеризующими локальное связывание молекул (СМТС) и дескрипторами глобальной топологии, которые описывают всю систему водородных связей, в частности, размерностью и топологическим типом базовой сетки. Зная СМТС, можно спрогнозировать периодичность базовой сетки с достаточно высокой степенью вероятности (табл. 3). Например, типы связывания K^{21} и T^{21} типичны для молекул, образующих цепочечные и слоистые водородносвязанные сетки, и достаточно редки для молекул в кристаллах с 3-периодическими сетками. С другой стороны, типы G^6 или P^6 характерны для 2- или 3-периодических мотивов, но не для островных или цепочечных ансамблей.

Таблица 3

Обнаруженные корреляции между размерностью системы водородных связей кристалла и типом связывания молекул

СМТС	Количество структур	Доля (%) для данной периодичности			
		0	1	2	3
V^{01}	8040	100	0	0	0
V^2	15441	0.77	99.23	0	0
K^4	3134	0	16.2	65.3	18.5
K^{21}	1821	0.05	36	61.4	2.5
G^{22}	439	0	12.3	65.1	22.6
G^6	417	0	0.2	34.1	65.7
T^{21}	402	0	38.3	60.7	1
P^6	230	0	0.4	40	59.6
G^{41}	125	0	0	56	44
G^{03}	65	0	13.8	81.5	4.6

Для системы водородных связей определённой размерности СМТС позволяет спрогнозировать её глобальную топологию, причем в некоторых случаях с высокой вероятностью. Например, если молекула имеет четыре активных центра и образует одну водородную связь с каждой из четырёх соседних молекул, т.е. имеет тип связывания K^4 , то базовая сетка будет иметь топологию алмазной сетки **dia** с вероятностью 74.2%, или топологию квадратной плоской сетки **sql** с вероятностью 96.5%, или же лестничную топологию $3^6(1,2)$ с вероятностью 95.5%, если изначально принять, что система водородных связей кристалла 3-, 2- и 1-периодическая, соответственно. В некоторых случаях топологический тип может быть определен со 100% вероятностью. Например, предполагая, что молекула образует по две водородные связи с каждой из трёх или четырёх соседних молекул – что приведет к типам соединения P^{03} или G^{04} – топология 2-периодической системы водородных связей будет **hcb** и **sql** соответственно. В то же время, даже если корреляция между топологическими дескрипторами сильна, есть случаи, в которых образование сеток разного топологического типа практически равновероятно, как например, для типа связывания P^6 , при котором вероятности реализации сеток типов $4^4\Pi b$ и **hxl** равны

35.8% и 30.4% соответственно. Также можно отметить наличие топологических типов сеток, реализующихся чрезвычайно редко. Например, каждый из топологических типов 4L7 и 4L12 обнаружен лишь в одной структуре с типом связывания молекул K^4 , для которого, в свою очередь, преимущественно образование сеток топологического типа **sql**. Очевидно, что при данном типе связывания молекулы, такие факторы, как относительное пространственное расположение активных центров молекул и/или их экранирование не участвующими в образовании водородных связей частями молекул, влияют на глобальную топологию системы водородных связей в кристалле.

Наиболее распространёнными из 53 синтонов (рис. 7а), обнаруженных в выборке 144658 структур молекулярных водородносвязанных кристаллов, являются димерные циклические синтоны $R_2^2(8)$, образованные фрагментами HNCО, НОСО и HNCN. Помимо частоты встречаемости различных синтонов, знание об относительной встречаемости синтона (его робастности) может быть использовано для прогнозирования структуры и получения кристаллов, содержащих заданные структурные фрагменты. Относительная встречаемость определяется как отношение количества структур, содержащих данный синтон, к количеству структур, содержащих молекулярный фрагмент, из которого составлен данный синтон. Среди синтонов, обнаруженных в указанной выборке кристаллических структур, лидерами по относительной встречаемости являются димерные синтоны (НОВО)₂ – 58.9%, (НОРО)₂ – 41.1% и (HNPO)₂ – 34.1% (рис. 7б).

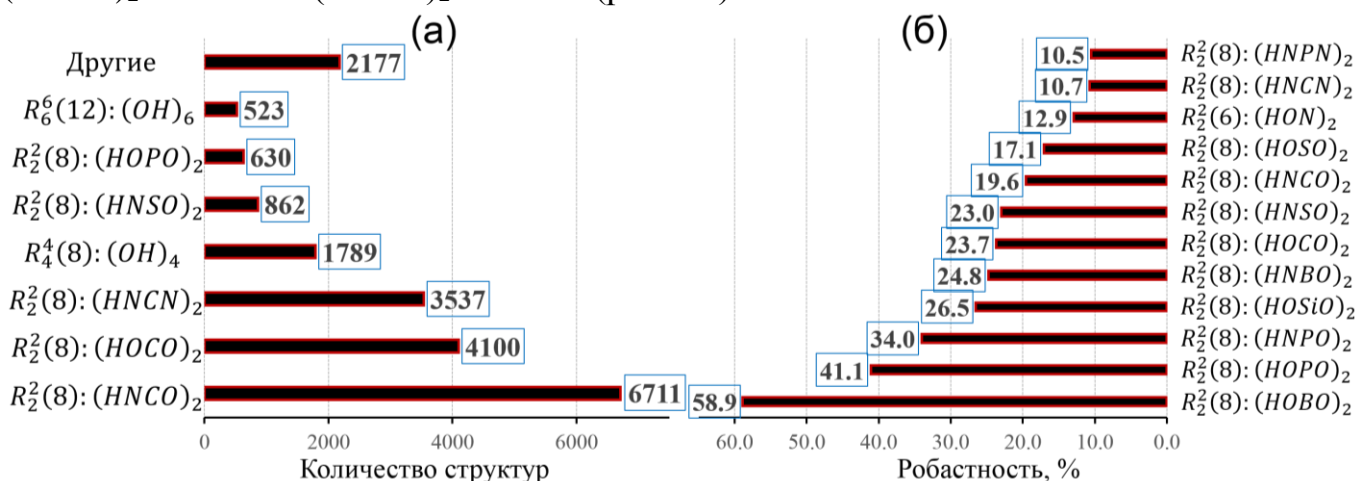


Рис. 7. Распределение по (а) абсолютной и (б) относительной встречаемости водородносвязанных циклических синтонов.

Во второй части третьей главы проводится обсуждение результатов прогнозирования топологии системы водородных связей в кристаллах молекул **1-4** с применением выявленных корреляций между топологическими дескрипторами. Применение описанных методов прогнозирования участия активных центров молекул в образовании водородных связей позволило ограничить круг рассматриваемых типов связывания для молекул **1-3** до пяти наиболее распространённых, содержащих чётное число активных центров V^{01} , V^2 , K^{02} , K^{21} и K^4 . Причём для **2** метод FIM обнаруживает невозможность образования водородных связей атомами азота (N2 и N3) по причине их экранирования заместителями, что повышает вероятность реализации типов связывания с двумя активными центрами.

В восьми из одиннадцати структур, отобранных для прогнозирования числа активных центров в **4**, только четыре из семи потенциальных активных центров фрагмента серина (-NH-CH(CH₂OH)-COOH) вовлечены в образование водородной связи. Учитывая наличие двух акцепторных атомов кислорода в составе сульфогруппы молекулы N-сульфонилсерина, принимаем, что они оба участвуют в образовании водородной связи, что обуславливает наиболее вероятное задействование молекулой шести активных центров, т.е. СМТС будет G-типа.

Результаты расчётов по формуле (1) для **1-3** представлены на рис. 8. Наиболее вероятным является мотив простой цепи 2C1 ($P=0.44$), помимо него высока вероятность реализации молекулярных димеров 1M2-1 ($P=0.12$) и слоистых мотивов топологических типов **hcb** ($P=0.1$) и **sql** ($P=0.17$). Если принять (на основе результатов метода FIM) для карбогидразонамида **2** участие двух активных центров в образовании водородных связей, вероятность реализации простых цепочек 2C1 даже выше и составляет $P = p_{мс} \times p_{разм} \times p_{мон} = 0.658 \times 0.992 \times 1.000 = 0.652$.

Тип связывания									
	1M2-1 0.12	2C1 0.44	4 ⁴ (0,2) 0.06	3 ⁶ (1,2) 0.04	sql 0.17	hcb 0.10	4L2 0.004	dia 0.04	cds 0.004
	0D	1D			2D			3D	

Рис. 8. Рассчитанные с помощью формулы (1) вероятности реализации различных топологий системы водородных связей, полученные на основании молекулярных структур соединений **1-3**.

Сделав предположение о том, что в кристалле для молекулы N-(4-метилфенилсульфонил)-L-серина реализуются самые распространённые типы связывания с шестью активными центрами, наиболее вероятной топологией водородносвязанной сетки (рис. 9) является топология **sql** с суммарной вероятностью $P(\text{sql})=0.294$. Система водородных связей с данной топологией была впоследствии обнаружена в исследованных кристаллах соединения **4**.

Тип связывания									
	3 ⁶ (1,2) 0.048	sql 0.294	hxl 0.089	hcb 0.047	4 ⁴ la 0.029	dia 0.075	pcu 0.067	sxd 0.047	sqp 0.017
	1D	2D			3D				

Рис. 9. Рассчитанные с помощью формулы (1) вероятности реализации различных топологий системы водородных связей, полученные исходя из молекулярной структуры **4**.

Рентгеноструктурный анализ показал, что в кристаллах молекулы **1-3** имеют типы связывания K^{21} , B^2 и K^{21} , соответственно. Таким образом, показано, что применение методов FIM и НВР и анализа карт распределения молекулярного электростатического потенциала позволяет сделать обоснованный выбор потенциальных типов связывания молекул. Глобальная топология системы водородных связей в кристаллах **2** описывается сеткой с топологией простой цепочки $2C1$ (рис. 10). В структуре кристаллов **1** найдены водородосвязанные слои топологии **hcb**. В кристаллах **3** обнаружены водородосвязанные цепочки, имеющие лестничную топологию $4^4(0,2)$.

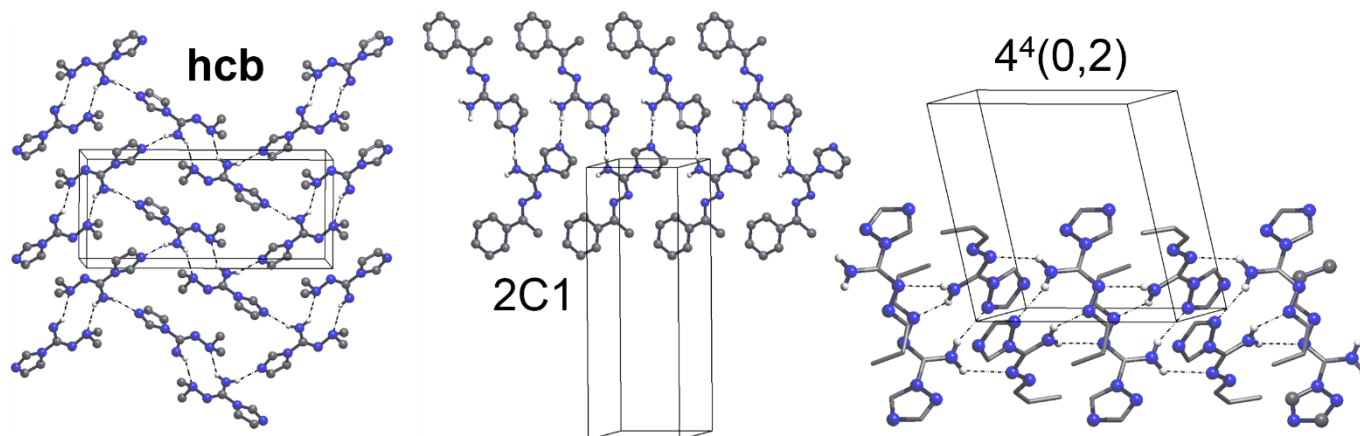


Рис. 10. Водородосвязанные мотивы и соответствующие им топологические типы базовых сеток, найденные в кристаллах соединений **1** (слева), **2** (в центре) и **3** (справа).

Подводя итог, можно сказать, что в кристаллах **1** и **2** реализованы наиболее вероятные топологии системы водородных связей, спрогнозированные с применением найденных корреляций между топологическими дескрипторами по вышеописанной схеме. Обнаруженный в кристалле **3** топологический тип водородосвязанной цепочки является вторым по вероятности реализации для возможного у молекул **3** типа связывания K^{21} .

Третья часть третьей главы посвящена обсуждению выявленных взаимосвязей между анизотропией прочности межмолекулярных взаимодействий и механическими свойствами ряда молекулярных кристаллов. Для всех экспериментально изученных кристаллов была обнаружена спайность по граням, соответствующим молекулярным плоскостям с наибольшим значением дескриптора анизотропии прочности энергии межмолекулярного взаимодействия. Например, обнаруженной плоскости спайности (001) в кристалле L-фенилаланин – D-метионин (рис. 11а-в) соответствует водородосвязанный слой, для которого значение X параметра равно 0.928.

На примере орторомбического кристалла β -аланина (BALNIN01) можно показать возможность приложения X параметра к интерпретации появления трещин преимущественно вдоль плоскостей $\{111\}$, появляющихся при сдавливании кристаллов между стеклянными пластинками или попытке его разрезания. Лёгкость растрескивания кристалла по плоскостям $\{111\}$, но не по плоскостям (001) или (100) можно объяснить большей изотропией прочности межмолекулярных взаимодействий в последних. Данный факт находит своё отражение в том, что значения X параметра для соответствующих молекулярных слоёв – $X(001) = 0.360$ и $X(100) = 0.289$ – меньше по сравнению с более анизотропными молекулярными слоями, лежащими в $\{111\}$, для которых $X(111) = 0.685$ (рис. 11г-д).

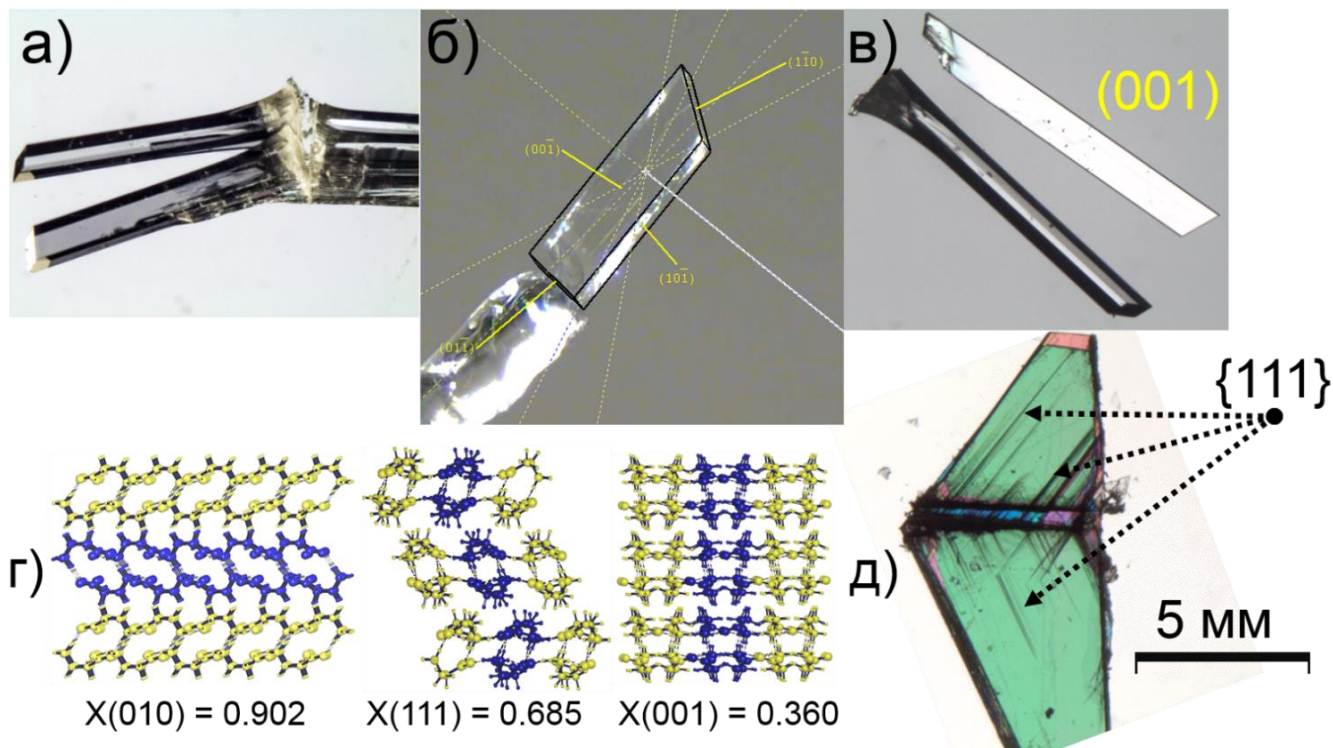


Рис. 11. Сросшиеся кристаллы (а) L-фенилаланин – D-метионин и (б) результаты индицирования граней одного из кристаллов, а также (в) результат проверки спайности кристалла. (г) Молекулярные слои во фрагментах кристаллической структуры β -аланина, для которых произведён расчёт величины параметра X. (д) При попытке разрезать кристалл β -аланина вдоль направления $[100]$ перпендикулярно к основной плоскости спайности (010) , совпадающей с плоскостью рисунка, наблюдаются многочисленные трещины по плоскостям $\{111\}$.

В процессе проверки наличия спайности у выращенных кристаллов одиннадцати индивидуальных аминокислот и их со-кристаллов была обнаружена их способность не разрушаться при значительных пластических деформациях. Так на рис. 12 показаны результаты экспериментальной проверки механических свойств кристалла L-валин – D-метионин, который может быть сложен практически пополам ($\varphi = 0^\circ$).

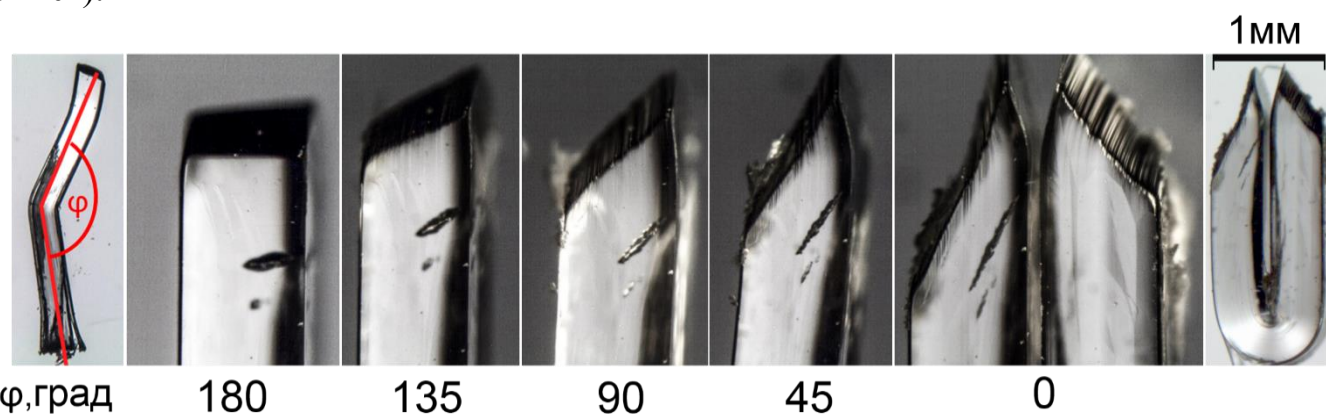


Рис. 12. Последовательность фотографий, на которых запечатлены изменения, происходящие с верхней частью одного из кристаллов L-валин – D-метионин при его постепенном изгибании.

Изменения морфологии кристалла, наблюдаемые на поверхности его граней при сгибании, позволяют провести параллель со сгибанием стопки бумажных листов, где бумажные листы можно отождествить с водородносвязанными молекулярными слоями. Изначально стопка имеет прямые углы между своими гранями, но при изгибании межграневые углы изменяются по причине взаимного смещения

практически недеформированных листов. При проведении опытов по оценке механических свойств кристаллов нами было обнаружено, что кристаллы могут изгибаться не по всем граням, т.е. обнаружена анизотропия этого свойства. Попытка согнуть кристалл по другим граням приводит к его хрупкому разрушению. Для всех экспериментально исследованных кристаллов грань, по которой наблюдалась спайность, совпадала с гранью, по которой кристалл мог быть согнут.

Существующее представление о структурных особенностях некоторых молекулярных кристаллов, обуславливающих их способность изгибаться по определённым граням, заключается в том, что молекулярная упаковка в гибких кристаллах такова, что сильные и слабые межмолекулярные взаимодействия ортогональны друг другу [9]. В то же время кристаллы с сопоставимыми (независимо от их прочности) межмолекулярными взаимодействиями в трёх ортогональных направлениях будут хрупкими. Используя предложенные нами дескрипторы, мы получили количественную оценку анизотропии прочности межмолекулярных взаимодействий в кристаллических структурах ряда хрупких и гибких кристаллов, с целью проверить предложенное авторами [9] объяснение наблюдаемых свойств ряда молекулярных кристаллов.

На рис. 13 представлены результаты расчёта величины X параметра для гомологичных молекулярных слоёв в структурах кристаллов 2-метилтионикотиновой кислоты (изгибается по грани (010)) и бензойной кислоты (спайность по грани (001)).

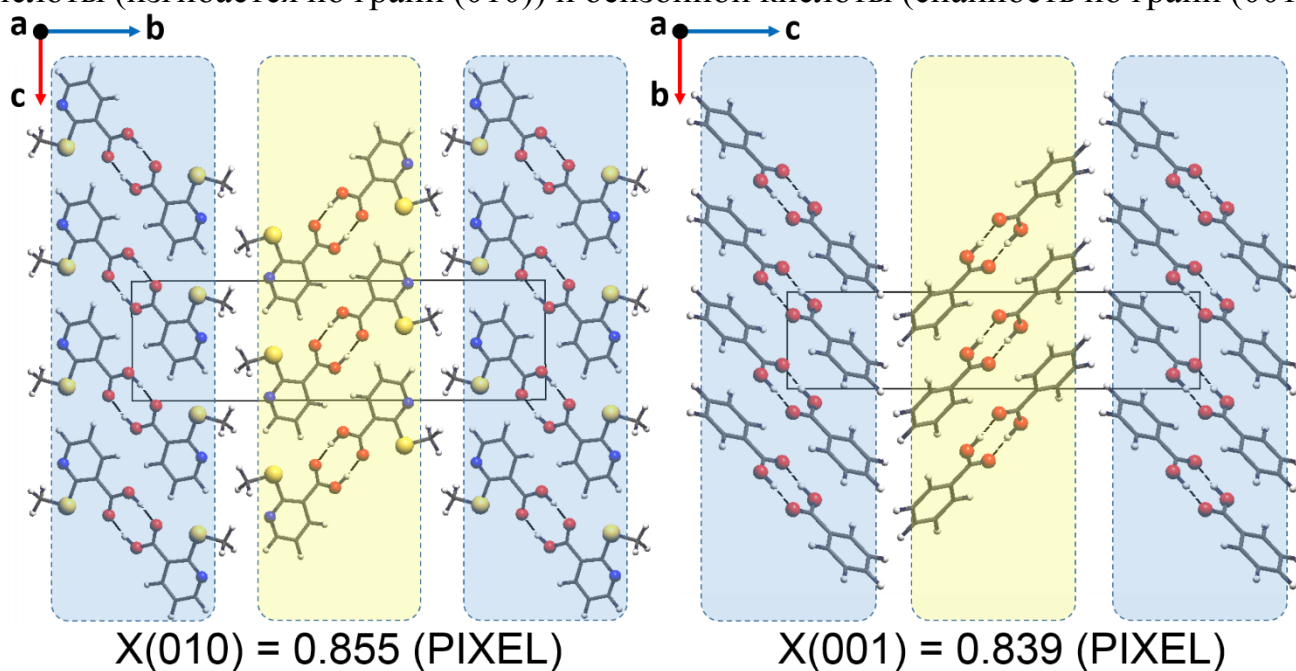


Рис. 13. Фрагменты кристаллических структур (слева) 2-метилтионикотиновой кислоты (KAMQIZ) и (справа) бензойной кислоты (BENZAC12).

Как видно из рисунка, для кристаллических структур обеих кислот практически одинаковы доли когезионной энергии внутри соответственных слоёв водородносвязанных димеров – $X(010) = 0.855$ для 2-метилтионикотиновой кислоты и $X(001) = 0.839$ для бензойной кислоты. Очевидно, что указанное различие в механических свойствах обеих кристаллов не может быть обусловлено характеристиками анизотропии прочности ММВ, поскольку рассчитанные величины X параметра близки, что говорит о схожей анизотропии молекулярного силового поля, а значит, существующее представление о причинах проявления кристаллами гибкости не вполне корректно. Расчёт величин индекса анизотропии позволяет

сделать заключение о том, что кристаллы как с низкой, так и с высокой анизотропией прочности ММВ могут быть гибкими. Так для кристаллов 1,3-динитробензол (гибкие) и бензол-1,3-дикарбальдегида (хрупкие) рассчитанные величины индекса анизотропии относительно низки и равны $AI(DNBENZ11) = 0.115$ и $AI(INEMIR01) = 0.09$, соответственно. В то же время, для пары более анизотропных кристаллов бензойной кислоты (хрупкие) и DL-валина (гибкие) значения индекса анизотропии равны $AI(BENZAC12) = 0.40$ и $AI(VALIDL02) = 0.35$, соответственно. Таким образом, показано, что различия в анизотропии прочности межмолекулярных взаимодействий не могут являться причиной наблюдаемого поведения ряда молекулярных кристаллов при приложении нагрузки.

Представленные на рис. 14 энергетические профили сдвига молекулярных слоёв вдоль направлений, которые соответствуют минимальным энергетическим барьерам, демонстрируют, что гибким кристаллам соответствуют более низкие величины барьеров сдвига по сравнению с хрупкими кристаллами.

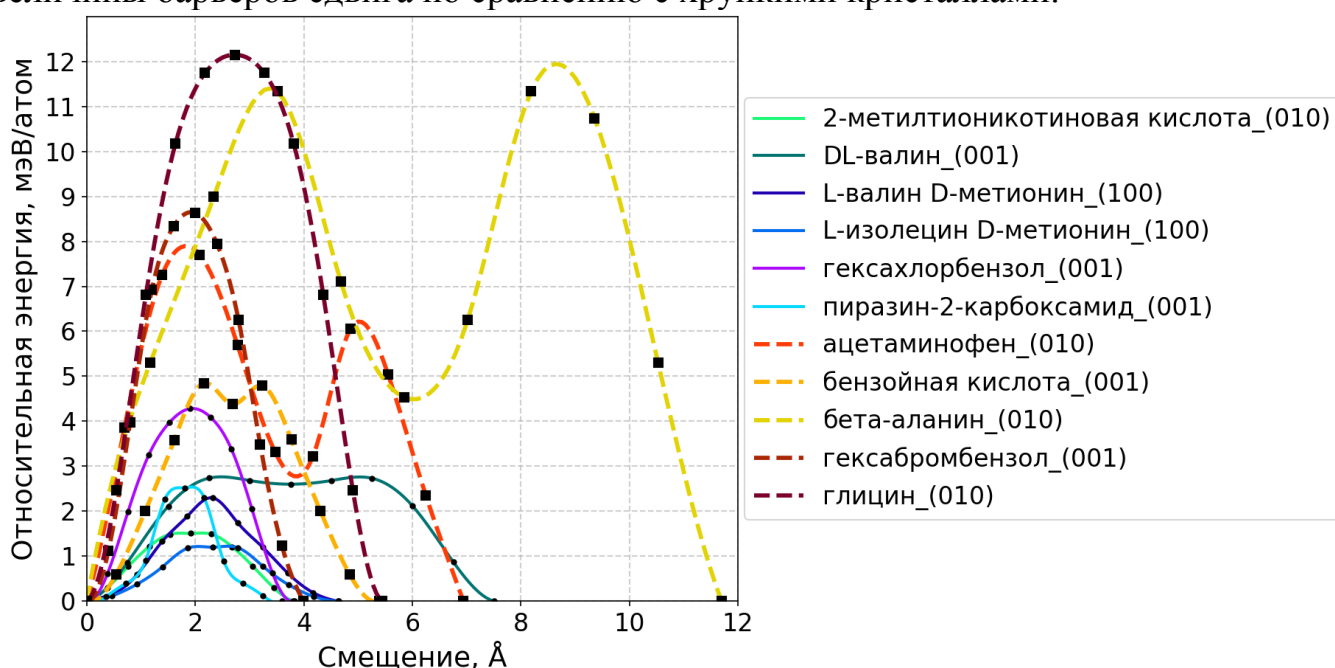


Рис. 14. Энергетические профили сдвига молекулярных слоёв вдоль направлений, которые соответствуют минимальным энергетическим барьерам сдвига. Профили для гибких и хрупких кристаллов показаны сплошными и пунктирными линиями, соответственно.

Отметим также, что хрупким кристаллам соответствуют профили с большей крутизной. Силы, возникающие при сдвиге слоёв и препятствующие этому сдвигу, зависят от величины тангенса угла наклона касательной к профилям. Соответственно, в гибких кристаллах силы, препятствующие сдвигу слоёв, будут меньшими (из-за меньшей крутизны профилей) и, благодаря относительной лёгкости сдвига слоёв, напряжения не будут накапливаться в кристалле, что и обуславливает наблюдаемый характер пластических деформаций.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведена систематизация водородносвязанных сеток в выборке 37422 структур органических гомомолекулярных кристаллов. Показано, что наиболее часто молекулы связаны по типу алмазной решётки **dia** (24.1%), плоской квадратной решётки **sql** (54.2%), простой цепи 2C1 (92.3%) и димера 1M2-1 (98.5%) в кристаллах с 3-, 2-, 1- и 0-периодической системой водородных связей соответственно.

2. Введено топологическое обобщение понятия «супрамолекулярный синтон» как подграфа полной сетки кристаллической структуры, часть рёбер которого соответствует невалентным межмолекулярным контактам.

3. Получено распределение встречаемости 53 найденных из 102 искомым циклических водородносвязанных синтонов, поиск которых проводился в выборках структур 98523 органических и 46135 металл-органических молекулярных кристаллов, содержащих водородные связи. Наиболее распространёнными являются циклические синтоны $R_2^2(8)$, образованные фрагментами HNCO, НОСО и HNCN (соответственно 6711, 4100 и 3537 структур). Лидерами по относительной встречаемости являются синтоны $(\text{НОВО})_2$ – 58.9%, $(\text{НОРО})_2$ – 41.1% и $(\text{HNPO})_2$ – 34.1%.

4. Установлены следующие корреляции между дескрипторами локальной и глобальной топологии связывания для выборки 36564 структур гомомолекулярных органических кристаллов с кристаллографически эквивалентными молекулами, содержащих 3-, 2-, 1- и 0-периодические системы водородных связей:

а) тип связывания молекулы позволяет спрогнозировать периодичность базовой сетки с высокой степенью вероятности;

б) для сеток с одинаковой размерностью тип связывания позволяет прогнозировать глобальную топологию системы водородных связей в кристалле.

5. Выявленные корреляции были применены для прогнозирования топологии системы водородных связей в кристаллах четырёх новых органических соединений. Рентгеноструктурный анализ кристаллов соединений показал, что обнаруженные топологии системы водородных связей соответствуют сеткам, вероятность реализации которых была наивысшей среди спрогнозированных.

6. Предложены два структурно-энергетических дескриптора (*X параметр* и *индекс анизотропии AI*), количественно характеризующие анизотропию прочности межмолекулярных взаимодействий в молекулярных кристаллах. Показано, что X параметр может быть использован как для объяснения наблюдающейся спайности ряда молекулярных кристаллов, так и для её прогнозирования.

7. Получен список из 40 структур индивидуальных α -аминокислот и их со-кристаллов, подходящих для использования в качестве органических подложек в технике молекулярно-лучевой эпитаксии благодаря наличию спайности. Экспериментальная проверка одиннадцати соединений подтвердила наличие спайности кристаллов по граням, соответствующим молекулярным плоскостям с большим значением дескриптора анизотропии энергии межмолекулярного взаимодействия.

8. Выявлена способность выдерживать значительные пластические деформации (изгиб), не приводящие к разрушению кристалла, у выращенных кристаллов одиннадцати индивидуальных α -аминокислот и их со-кристаллов. На основании данных эксперимента предложена модель гибкого кристалла, имеющего молекулярные слои, для которых низки энергетические барьеры смещения в определённых направлениях. По результатам моделирования относительного смещения молекулярных слоёв в ряде кристаллов, относящихся к типам гибких и хрупких, получены оценки величин энергетических барьеров сдвига. Показано, что для гибких кристаллов величина барьера меньше, чем для хрупких.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Zolotarev, P. N., Arshad, M. N., Asiri, A. M., Al-Amshany, Z. M., Blatov, V. A. A possible route toward expert systems in supramolecular chemistry: 2-periodic H-bond patterns in molecular crystals // *Cryst. Growth Des.* 2014. Vol. 14, № 4. P. 1938–1949.
2. Ashfaq, M., Arshad, M. N., Danish, M., Asiri, A. M., Khatoon, S., Mustafa, G., Zolotarev, P. N., Butt, R. A., Şahin, O. Synthesis and description of intermolecular interactions in new sulfonamide derivatives of tranexamic acid // *J. Mol. Struct.* 2016. Vol. 1103. P. 271–280.
3. Zolotarev, P. N., Moret, M., Rizzato, S., Proserpio, D. M. Searching New Crystalline Substrates for OMBE: Topological and Energetic Aspects of Cleavable Organic Crystals // *Cryst. Growth Des.* 2016. Vol. 16, № 3. P. 1572–1582.
4. Vologzhanina, A. V, Sokolov, A. V, Purygin, P. P., Zolotarev, P. N., Blatov, V. A. Knowledge-Based Approaches to H-Bonding Patterns in Heterocycle-1-Carbohydrazoneamides // *Cryst. Growth Des.* 2016. Vol. 16, № 11. P. 6354–6362.
5. Harvey, M. A., Suarez, S., Zolotarev, P. N., Proserpio, D. M., Baggio, R. Topological study of diverse hydrogen-bonded patterns found in a system of a nickel (II) complex and the sulfate anion // *Acta Cryst.* 2018, Vol. C74, № 3 P. 351-359.
6. Zolotarev, P. N., Moret, M., Proserpio, D. M., Search for the cleavable organic crystals: topological and energetic aspects, 1-я Международная научная конференция "Наука будущего", 17-20 сентябрь 2014, Санкт-Петербург.
7. Moret, M., Zolotarev, P. N., Proserpio, D. M., To cleave or not to cleave: topological analysis of organic crystal structures, In book «2nd Joint AIC-SILS Conference», Florence, Italy, Book of abstract, 2014 – P. 161.
8. Zolotarev, P. N., Moret, M., Proserpio, D. M., Identification of the cleavage planes in molecular crystals: topological and energetic aspects, *Acta Cryst.*, 2015, Vol. A71, P. s126–s127.
9. Золотарев, П. Н., Морет, М., Прозерпио, Д. М. Определение плоскостей спайности в молекулярных кристаллах: топологические и энергетические аспекты // В кн. «8-я Национальная кристаллохимическая конференция», Суздаль, Тезисы докладов, 2016 – С. 49.
10. Zolotarev, P. N., Blatov, V. A., Proserpio, D. M. Anisotropy of intermolecular interactions and its relation to mechanical properties of organic molecular crystals // In book «Proceedings of the “Science of the Future” Conference – Kazan 2016», Kazan, Russia, Book of abstract, 2016 – P. 60.

Золотарев Павел Николаевич

**СТРУКТУРНЫЕ ДЕСКРИПТОРЫ И ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ
СТРОЕНИЕМ И НЕКОТОРЫМИ ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ**

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета Д 212.217.05 при ФГБОУ ВО
«Самарский государственный технический университет»

(протокол № __ от __ _____ 2018 г.)

Заказ №. Тираж 100 экз.

Форм. лист. 60×84/16. Отпечатано на ризографе.

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

Отдел типографии и оперативной печати

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.