

УДК 548.31

ЛОКАЛЬНАЯ ПСЕВДОСИММЕТРИЯ В ТРИКЛИННЫХ БИСИСТЕМНЫХ КРИСТАЛЛАХ

П. М. Зоркий, А. Е. Ободовская, Р. Ю. Муйдинов

(кафедра физической химии)

На основе системы понятий и подходов, описанных в статьях П.М. Зоркого и сотр., проведен анализ триклинных молекулярных кристаллов, содержащих псевдосимметричные слои с прямоугольной ячейкой. Дано детализированное описание двух органических структур, позволяющее наметить способ интерпретации их характерных особенностей. Важной частью работы являются оригинальные рисунки, наглядно изображающие расположение молекул в кристаллах.

В большинстве гомомолекулярных кристаллов (около 90%) молекулы занимают лишь одну систему эквивалентных позиций (одну орбиту) в пространственной группе симметрии; это значит, что все молекулы симметрически эквивалентны, т. е. имеют одинаковое строение и окружение [1]. В этом проявляется стремление атомно-молекулярных систем к единообразному строению структурообразующих фрагментов (эффективных контактов молекула-молекула, координационного окружения молекул в кристаллах). Казалось бы, образование бисистемного кристалла (такие кристаллы составляют около 7% гомомолекулярных кристаллических веществ) резко противостоит этой тенденции: локальное единообразие приносится в жертву возможности понижения потенциальной энергии системы. Однако обстоятельное изучение полисистемных

(в частности бисистемных) структур показывает, что, как правило, в них обнаруживаются эффекты локальной симметрии и гиперсимметрии [1, 2], посредством которых достигается компромисс между стремлением к минимальной потенциальной энергии и требованием локального единообразия структуры.

В настоящей работе рассмотрены две кристаллические структуры (химические формулы соединений I и II представлены на рис. 1), в которых ярко проявляется эффект образования локальных псевдосимметричных подсистем. Оба вещества относятся к структурному классу $P1\bar{1}$, $Z = 4(1^2)$, т. е. имеют триклинные центро-симметричные структуры с четырьмя молекулами в ячейке (эти молекулы попарно эквивалентны, т.е. занимают две орбиты) (рис. 2). Это второй по распространенности среди

бисистемных структурных классов: в Кембриджской базе данных (CSD, версия 1998 г.) приведены сведения о строении ~1200 кристаллов класса $P1\hat{1}$, $Z = 4(1^2)$. На первом и третьем местах находятся структурные классы $P2_1/c$, $Z = 8(1^2)$ и $P2_1$, $Z = 4(1^2)$ (~1350 и ~950 структур соответственно). Согласно систематике, описанной в работе [1], эти три класса входят в число 14 «гигантов» (так были названы наиболее представительные структурные классы); лишь один из них объединяет в себе триклинные кристаллы. Поэтому класс $P1\hat{1}$, $Z = 4(1^2)$ мы называем *триклинным бисистемным гигантом* (ТБГ).

По-видимому, достаточно характерный вариант реализации локальной псевдосимметрии в таких кристаллах – образование слоев типа $P_1 2_1/c$, $Z = 4(1)$. В общем случае расположение молекул в кристаллах ТБГ выглядит так, как это показано на рис. 2, а (в частных ситуациях оно может реализоваться в вариантах, изображенных на рис. 2, б и 2, в). Если считать, что сближенные овалы соответствуют наиболее сильно взаимодействующим (наиболее прочно связанным) молекулам, в этих двух расположениях выделяются цепи молекул, содержащих плоскости скользящего отражения c или винтовые оси 2_1 соответственно. При наличии центра инверсии возникает псевдосимметрия слоев ($P_1 2_1/c$), обуславливающая приблизительную ортогональность их ячеек.

Надо сказать, что слои $P_1 2_1/c$, $Z = 4(1)$, встречаются в органических кристаллах очень часто. Это едва ли не самый распространенный способ формирования молекулярных агломератов [1]. Обычно такие слои налагаются антипараллельно (в принципе возможно и параллельное наложение, но оно наблюдается реже), причем реализует-

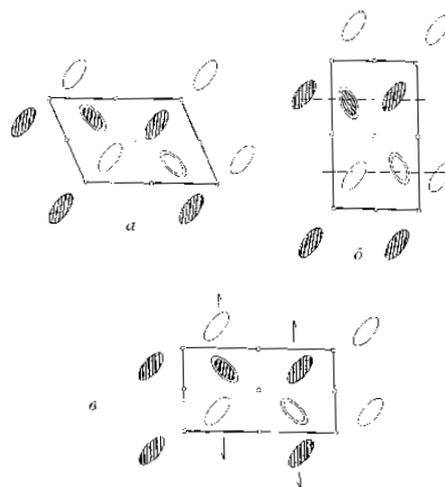


Рис. 2. Схематическое изображение расположения молекул в структурном классе $P1\hat{1}$, $Z = 4(1^2)$: а – общий случай, б – расположение молекул, образующих цепи с плоскостями скользящего отражения, в – расположение молекул, образующих цепи с винтовыми осями 2_1

ся один из двух способов образования «невозмущенной» структуры: 1) без сдвига по оси Y (совмещаются одноименные плоскости симметрии потенциальной функции налагающихся слоев, $m_1 \equiv m_1$); 2) со сдвигом по оси Y, равным $b/2$ (совмещаются отстоящие на $b/2$ разноименные плоскости симметрии потенциальной функции, $m_1 \equiv m_2$). Оптимизация способа наложения осуществляется сдвигом вдоль оси Z, что приводит к структурным классам $P2_1/c$, $Z = 4(1)$ и $C2/c$, $Z = 8(1)$. Первый из этих классов является абсолютным лидером по распространенности, второй также относится к числу гигантов. Возможна, однако, и такая ситуация, при которой оптимальное положение слоев требует сдвига, содержащего параллельную оси Y составляющую, не равную ни нулю, ни $b/2$. Тогда плоскости симметрии потенциальных функций не совмещаются, происходит *возмущение*, и возникает триклинный кристалл класса $P1\hat{1}$, $Z = 4(1^2)$, в котором, строго говоря, сохраняется лишь центр инверсии, но есть псевдосимметричные слои $P_1 2_1/c$, $Z = 4(1)$. Именно такая картина наблюдается в изученных нами веществах.

Рентгеноструктурное исследование рассматриваемых кристаллов проведено в работах [3, 4]. Использованные нами структурные данные были взяты из CSD (рефкоды MNPPRB и MBSIND). Параметры решетки кристаллов I и II приведены в А и градусах.

Соединение	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ
I	12,422	13,180	11,241	89,99	95,81	105,46
II	11,695	22,538	9,391	89,05	98,42	113,75

Близость угла α к 90° уже сама по себе указывает на возможность специфических особенностей в расположении молекул. Действительно, как видно из рис. 3–5, в кристаллах I присутствуют цепи с псевдосимметрией $P_c c$ (точнее $P_{c(z)}1c1$), а в кристаллах II – цепи с псевдосимметрией $P_c 2_1$ ($P_{c(z)}112_1$). Наложение цепей в обоих случаях осуществляется посредством центра инверсии, т. е. является антипараллельным. В итоге возникают слои

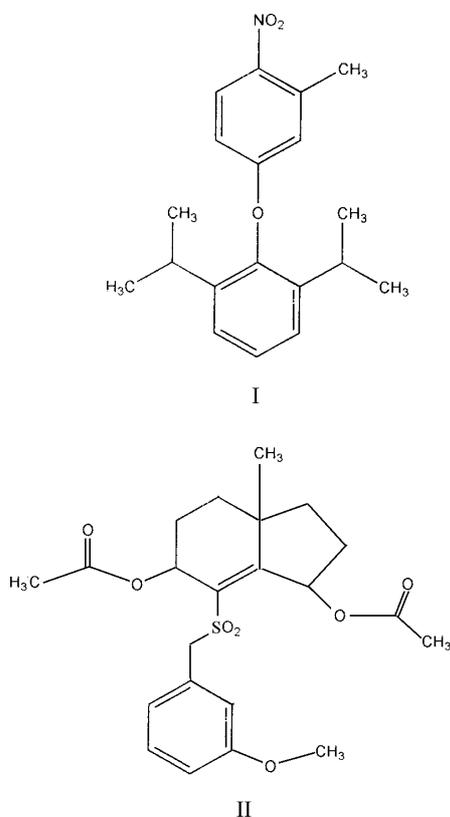


Рис. 1. Структурные формулы изученных соединений

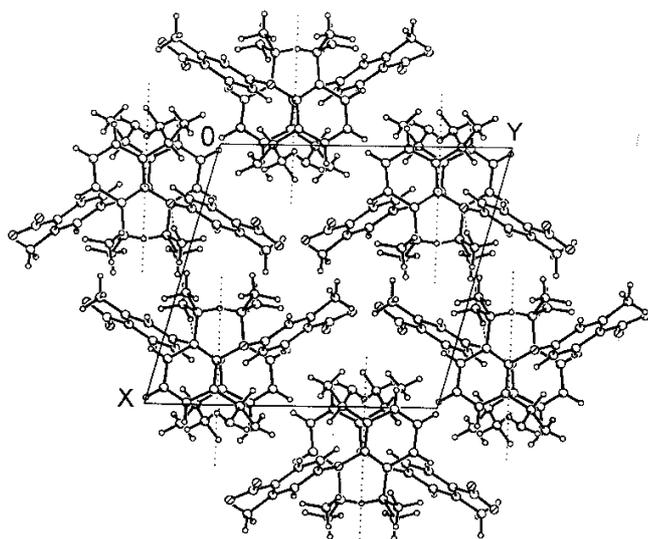


Рис. 3. Проекция структуры I на плоскость XY. Пунктиром показаны псевдоплоскости c

$P_1 2_1/c$, $Z = 4(1)$. Как уже было сказано, в рассматриваемых веществах при наложении слоев более выгодным оказывается наложение с возмущением (можно считать это экспериментальным фактом); возникает триклинный кристалл и симметрия слоев превращается в псевдосимметрию; в веществе появляются симметрически неэквивалентные молекулы (две молекулы в «асимметричной» части ячейки).

Естественно, псевдосимметрия (в отличие от истинной симметрии) является более или менее приближенной и может проявляться лишь при достаточном геометрическом сходстве независимых молекул. Представляет интерес охарактеризовать эти эффекты количественно.

Сравнение симметрически независимых молекул и вычисление точности псевдосимметрических операций проводили с помощью программы SUSY [5]. Параметры σ и σ_{\max} , характеризующие среднеквадратичную сумму отклонений соответственных атомов при наиболее «тесном» совмещении симметрически независимых молекул и максимальную «невязку», для рассмотренных кристаллов I и II равны (0,042 и 0,115), (0,066 и 0,160) Å соответственно. Параметры δ и δ_{\max} , которые характеризуют точность псевдосимметрической операции при минимальной сумме среднеквадратичных отклонений соответственных атомов (для идеализированного угла поворота), для кристаллов I и II равны (0,046 и 0,130), (0,065 и 0,160) Å соответственно.

Таким образом, в обоих рассмотренных веществах псевдосимметрия выполняется с достаточно высокой точностью, что исключает случайный характер ее возникновения. В дальнейшем предполагается провести по описанной методике анализ других представителей ТБГ, что, по-видимому, позволит выявить факторы, приводящие к появлению локальной псевдосимметрии.

Работа поддержана грантами РФФИ № 96-15-97469 и № 96-03-32455.

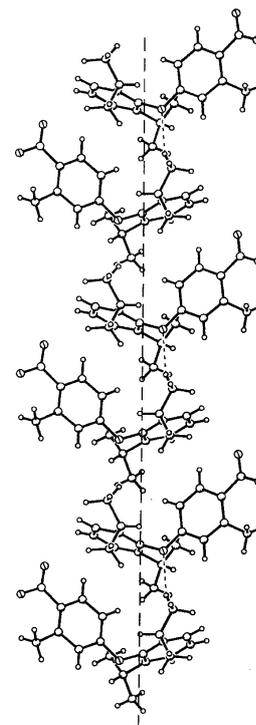


Рис. 4. Проекция цепи $P_{c(Z)}1c1$, $Z = 2(1)$, присутствующей в кристаллах I, на плоскость YZ

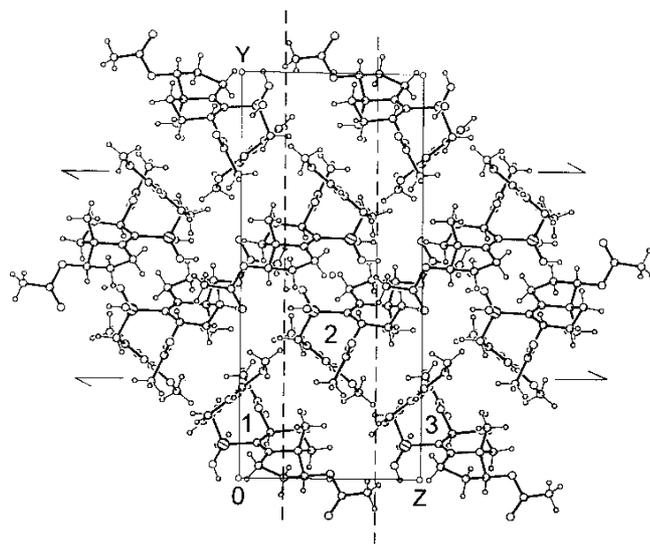


Рис. 5. Проекция слоя $P_{l(YZ)}112_1/b$, $Z = 4(1)$, присутствующего в структуре II, на плоскость YZ. Цифрами 1, 2, 3 обозначены молекулы, входящие в псевдосимметричную цепь $P_c 2_1$, $Z = 2(1)$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zorky P.M. // J. Mol. Struct. 1996. **374**. P. 9.
2. Зоркий П.М., Ободовская А.Е., Колышев А.Н. // Ж. Структ. Хим. 1998. **39**. С. 369.
3. Griffith E.A.H., Chandler W.D., Robertson B.E. // Can. J. Chem. 1972. **50**. P.2963.
4. Van de Ven C.F.W., Schenk H. // Cryst. Str. Comm. 1972. **1**. P. 121.
5. Кукина Т.Н., Зоркий П.М. // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1981. **22**. С. 248.

Поступила в редакцию 17.11.98