

УДК 548.31

КРИТИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ЧИСЛА В СТРУКТУРНОМ КЛАССЕ $P2_1/c$, $Z = 4(1)$

А.М. Банару^{1,2*}, С.М. Аксенов², Д.А. Банару³

(¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет; ²Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр» РАН, Апатиты; ³Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского, Москва; *e-mail: banaru@phys.chem.msu.ru)

Сеть межмолекулярных контактов в органическом кристалле содержит конечный набор сильных контактов, достаточных для формирования сети. Эти контакты образуют подсеть, называемую критической. Исследованы критические сети 4249 гомомолекулярных моносистемных кристаллических структур соединений $C_xH_yO_z$ в самом распространенном среди «супергигантов» структурном классе $P2_1/c$, $Z = 4(1)$. Проведен анализ координационных чисел и топологии критических сетей, выявлены преобладающие топологические типы (dia, bnp, rsc, sqp и др.). Установлено, что в 92% случаев критическая сеть весьма экономична и содержит $n + \Delta$ ($\Delta = 0-2$) симметрически независимых контактов, где n – минимально допустимое число контактов.

Ключевые слова: координационное число, энергия межмолекулярного взаимодействия, кристаллографическая сеть, полиэдр Вороного–Дирихле.

В понимании устройства молекулярных кристаллов центральное место занимает концепция молекулярного координационного числа (МКЧ). Так, А.И. Китайгородский впервые определил МКЧ как число молекул, имеющих хотя бы одно касание с рассматриваемой. Такие контакты образуют ближайшее окружение молекулы, или ее первую координационную сферу [1]. Для выбора касающихся молекул существенное значение имеют положения атомов водорода и величины используемых ван-дер-ваальсовых радиусов, поскольку и те, и другие рассчитываются с весьма ограниченной точностью. Даже в одном кристалле межмолекулярные расстояния между двумя атомами одного элемента могут колебаться в пределах 5%, поэтому эмпирические значения межмолекулярных расстояний могут так же отклоняться от сумм ван-дер-ваальсовых радиусов. В этой связи различные системы радиусов могут приводить к различным координационным числам.

Альтернативный метод определения МКЧ в органических кристаллах был предложен В.А. Блатовым с соавт. [2–4], где МКЧ приравнивалось к числу граней молекулярного полиэдра Вороного–Дирихле (ПВД). Молекулярный ПВД представляет собой объединение ПВД, построенных отдельно для каждого атома (рис. 1), причем грани, отвечающие одной паре взаимодействующих молекул, считаются как одна грань. Сила межмолекулярного взаимодействия оценивается

через телесные углы Ω , соответствующие граням молекулярного ПВД:

$$\Omega = \frac{\sum \Omega_{ij}}{\Omega_{\Sigma}} \times 100\%,$$

где Ω_{ij} – телесный угол для межатомного контакта ij , Ω_{Σ} – сумма телесных углов для всех межатомных контактов исходной молекулы с ее окружением. Межатомные контакты, для которых $\Omega_{ij} < 1,5\%$ от 4π стерадиан, обычно не учитываются. Аналогичным образом в расчете МКЧ часто не учитываются межмолекулярные контакты, для которых значение Ω меньше 1,0 или 1,5%. Порядок убывания Ω приблизительно соответствует убыванию энергии межмолекулярного взаимодействия, а суммарный объем пирамид, основаниями которых являются грани ПВД исходной молекулы, линейно коррелирует с энтальпией сублимации кристалла [5]. В результате статистического анализа более чем 33 500 органических кристаллов было показано, что значение МКЧ, равное 14, значительно преобладает над другими [2]. Частичным объяснением может служить тот факт, что предсказанное среднее $\langle \text{МКЧ} \rangle$ у случайной нерелаксированной плотной шаровой упаковки немного больше 14, а у отрелаксированной – чуть меньше [6]. Таким образом, $\langle \text{МКЧ} \rangle = 14$ находится как раз между ними.

В молекулярных кристаллах, в отличие от многих немолькулярных, для характеристики

координации наряду со значением МКЧ энергия межмолекулярного взаимодействия очень важна, поскольку энергия разных касаний может отличаться в десятки раз. Идея о том, что следует анализировать разрывы в последовательности вкладов энергии межмолекулярных контактов в энергию кристалла, была впервые реализована О.В. Гриневой для серии кристаллических структур α, ω -диолюв [7]. Так, в расчет энергетического координационного числа (ЭКЧ) были включены межмолекулярные контакты, у которых разница в энергии по сравнению с самым сильным контактом не превышала 3%. С учетом симметричной эквивалентности некоторых контактов значение ЭКЧ в этой серии структур оказалось равно 1, 2, 4 или 8, но, к сожалению, в большинстве случаев ЭКЧ меньше минимально необходимого кристаллу значения, при котором кристалл периодичен и трехмерен. Разработанная Зефиоровым и Зорким [8] методика по выявлению так называемых опорных контактов между молекулами, которые обеспечивают трехмерный каркас касаний через систему ван-дер-ваальсовых радиусов, свидетельствует о том, что при расположении молекул в общей позиции минимальное число опорных контактов равно 4, а при расположении в центре инверсии – 6 (но никак не 1 или 2). Минимально возможное число опорных контактов в данном кристалле при фиксированном числе симметрически независимых молекул зависит только от пространственной группы кристалла [9], оно было по очереди рассчитано для всех групп низших [10], средних [11] и высшей (кубической) [12] сингоний. Такое число называется критическим координационным и обозначается ККЧ'. Если речь идет о полном наборе контактов (включая симметрически эквивалентные), которые обеспечивают трехмерный каркас, соответствующее число обозначается ККЧ. Из-за разной кратности контактов одному значению ККЧ' может отвечать несколько значений ККЧ.

Система опорных контактов является в математическом смысле нечеткой [13] и может быть выбрана разными способами. Один из способов, как уже было сказано, основан на анализе межатомных расстояний с помощью системы ван-дер-ваальсовых радиусов [8], второй – на анализе энергии межмолекулярного взаимодействия [14], третий – на анализе молекулярных поверхностей Хиршфельда [15], четвертый – на анализе молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) [3]. Ранее на основании энергии межмолекулярного взаимодействия были исследованы серии

структур замещенных пролинов [16], α, ω -диолюв [17], а также centrosymmetric [18] и non-centrosymmetric [19] углеводородов.

Концепция *структурного типа* удобна для описания неорганических кристаллов, но совершенно не удобна и не информативна для органических кристаллов. Кроме того, у структурного типа не может быть четкого определения хотя бы потому, что одна и та же пространственная группа возможна для комбинаторно-различных разбиений пространства на полиэдры, лишь одно из которых соответствует данному кристаллу. В этой связи П.М. Зоркий и соавт. предложили концепцию *структурного класса* (СК) [20], в которой символ СК состоит из пространственной группы, числа формульных единиц в элементарной ячейке (Z) и (в скобках) точечных групп, характеризующих занятые формульными единицами орбиты (правильные системы точек). Например СК нафталина записывается как $P2_1/c, Z = 2(1)$. Если кристалл состоит из химически идентичных молекул (гомомолекулярный кристалл), то его формульная единица отвечает непосредственно самой молекуле, а орбиты заняты центрами масс молекул.

Число неэквивалентных орбит, занятых в кристалле, косвенно связано с числом формульных единиц в симметрически независимой части его элементарной ячейки (Z'), а общее число занятых орбит обозначают символом Z'' [21]. Легко показать, что

$$Z' = \sum_{i=1}^{Z''} w_i v_i / v_0, \quad (1)$$

где v_i – кратность i -й занятой орбиты, w_i – ее заселенность (от 0 до 1), v_0 – кратность общей орбиты в кристалле. Среди структур Кембриджского банка данных (CSD) встречаются значения Z' от 1/96 (только в разупорядоченных структурах) до 32 [22]. Если в гомомолекулярном кристалле все молекулы занимают одну и ту же общую орбиту (точечная группа 1), то $Z' = 1$. Однако обратное не верно, поскольку $Z' = 1$ может отвечать и нескольким симметрически независимым молекулам. Разработанный ранее алгоритм [23] позволяет по извлеченному из CSD файлу .cif определять так называемый «расширенный» символ Z' , указывающий на число занятых орбит. Например, если в упорядоченной структуре заняты две частные орбиты с точечной группой второго порядка, то согласно формуле (1) $Z' = 1/2 + 1/2$. Среди СК гомомолекулярных кристаллов самыми распространенными являются шесть так называемых «супергигантов», на которые в общей

сложности приходится более чем 2/3 всех структур [14]. К «супергигантам» относятся СК нафталина; $P2_12_12_1$, $Z = 4(1)$; $P2_1$, $Z = 2(1)$; $P\bar{1}$, $Z = 2(1)$; $Pbca$, $Z = 8(1)$ и $P2_1/c$, $Z = 4(1)$. Среди рацематов (как и среди всех структур), существенно преобладает последний из перечисленных СК, называемый также «слоном».

Распространенность каждого СК среди органических кристаллов тесно связана с распространенностью пространственных групп. В работе [24] оценивалась относительная распространенность пространственных групп и точечных групп молекул в органических кристаллах по базе данных CSDSymmetry, но, к сожалению, несмотря на цитирование серии работ П.М. Зоркого, само понятие СК так и не упоминалось. В работе [25] автор сфокусировал свое внимание на энергии наиболее прочных межмолекулярных контактов в зависимости от их симметрии, однако ни одна из работ П.М. Зоркого не была процитирована. По случайной выборке из 1000 структур CSD с $Z' \leq 1$ было установлено, что среди 16 межмолекулярных контактов с наибольшей энергией чаще всего встречаются те, которые отвечают трансляциям **T** (30%) и винтовым поворотам **S** (29%), реже инверсии **I** (22%) и скользящему отражению **G** (19%), совсем редко – повороту **R** (менее 1%) и ни в одном случае – зеркальному отражению **M** [25]. Инверсионные оси (помимо **I** и **M**) не рассматривались в силу того, что все структуры относились к низшим сингониям. Естественно, что частотность **T**, **S**, **I**, **R**, **M** зависит от конкретного СК.

Опорные контакты связывают молекулы в непрерывную сеть. *Сетью* называется всякий 3-связный граф, не содержащий петель и кратных ребер. Сеть имеет как минимум 3-координированные вершины. Сеть называется p, q -транзитивной, если ее группа автоморфизмов действует транзитивно на p сортов вершин и q сортов ребер. Сети, переводимые друг в друга непрерывными деформациями ребер, называют *гомеоморфными*. Гомеоморфные сети являются разными вложениями одной и той же сети в евклидово пространство и объединяются в один топологический тип. Каждый топологический тип уникален и имеет свой буквенный код в базе данных RCSR (Reticular Chemistry Structure Resource) [26]. Для удобства сравнения негомеоморфных сетей каждый топологический тип принято иллюстрировать максимально симметричным вложением в евклидово пространство. Некоторые сети становятся не-

связными при удалении хотя бы одной подрешетки ребер, их называют минимальными [27].

Определение 1. Пусть в моносистемном ($Z'' = 1$) кристалле центр масс каждой молекулы соединен ребрами с центрами масс n молекул, имеет с ними общие грани ПВД с телесными углами $\Omega_1 > \Omega_2 > \Omega_3 > \dots > \Omega_n$ (неравенство строгое: одному номеру может отвечать несколько симметрически эквивалентных молекул), а ребра образуют сеть. Тогда для любого значения n найдется такое $1 \leq k \leq n$, что если из сети удалить все ребра, отвечающие телесным углам $\Omega_k, \Omega_{k+1}, \dots, \Omega_n$, то сеть станет несвязной. Контакт данной молекулы и молекулы с порядковым номером $\max_{n \rightarrow \infty} k$ в ее окружении называется *критическим контактом* исходной молекулы, а само значение $\max_{n \rightarrow \infty} k$ называется ее критическим геометрическим координационным числом КГКЧ' (со штрихом).

Принципиальное отличие КГКЧ' от ККЧ' состоит в том, что ККЧ' – это минимально возможное значение КГКЧ' для данного СК.

Определение 2. Аналогично, пусть в моносистемном кристалле центр масс каждой молекулы соединен ребрами с центрами масс n молекул, имеет с ними общие грани ПВД с телесными углами $\Omega_1 \geq \Omega_2 \geq \Omega_3 \geq \dots \geq \Omega_n$ (неравенство нестрогое: одному номеру отвечает ровно одна молекула), ребра образуют сеть, а $\Omega_{\text{крит.}}$ – телесный угол для критического контакта. Тогда порядковый номер k , при котором $\Omega_k = \Omega_{\text{крит.}}$, называется критическим геометрическим координационным числом КГКЧ (без штриха). Если в молекулярном кристалле выделена сеть контактов, задающая его топологический тип, то сеть, которая получается из исходной путем удаления ребер, отвечающим $\Omega < \Omega_{\text{крит.}}$, называется *критической сетью*, а ее топологический тип называется критическим.

В полисистемном ($Z'' > 1$) кристалле неэквивалентные молекулы, занимающие разные орбиты, нужно рассматривать по отдельности. Поскольку они имеют неодинаковое координационное окружение, им могут отвечать неодинаковые КГКЧ' и КГКЧ (точно так же, как неодинаковые МКЧ). Критический контакт в этом случае будет для каждой независимой молекулы свой и он может связывать как две эквивалентные молекулы, так и две неэквивалентные. Более подробно это вопрос освещается в [28].

Поскольку некоторые ребра у критической сети отсутствуют (по сравнению с исходной сетью), то она является подсетью исходной. Ранее В.А. Блатов проанализировал граф взаимосвязей сеть – подсеть, состоящий из 6528 сетей с

КЧ = 3–12 [29]. Степень вершины в этом графе характеризует кристаллохимическую значимость сети и, вероятно, ее относительную распространенность. Среди всех сетей по этому показателю с большим отрывом лидирует **fcu** (кубическая плотнейшая упаковка). Среди 3-координированных сетей лидирует **ths** (тип ThSi_2), среди 4-координированных – **cds** (тип CdSO_4) и **dia** (тип алмаза), среди 5-координированных – **bnn** («однослойный графит»), среди 6-координированных – **pcu** (простая кубическая кладка). Сети **ths**, **cds**, **dia** и **pcu** относятся к минимальным [26]. Критическая сеть может [30], но не обязана быть минимальной. Сравнительно недавно было введено такое понятие как энергетический каркас (*energy framework*) [31]: по результатам расчета энергии межмолекулярного взаимодействия молекулы соединяются ребрами разной толщины, пропорциональной силе взаимодействия. Визуальный анализ таких каркасов позволяет наглядно увидеть характер структуры (например цепочечный или слоистый) и выявить критическую сеть. В [32] были исследованы критические сети 1754 кристаллических углеводородов, кристаллизующихся в СК «супергигантов». Преобладающими топологическими типами в них оказались **dia**, **pcu**, **hex** и **bnn**. В 95% случаев критическая сеть содержала всего лишь $n + \Delta$ ($\Delta =$

0–2) симметрически независимых контактов, где n – их минимально допустимое число.

Целью настоящей работы была проверка этой закономерности на структурной выборке большего объема и меньшей химической однородности. Так как «запрещенные» топологические типы, а значит и распределение структур по ним в разных СК не одинаковы, для исследования выбран один, самый многочисленный СК «слон». Для ограничения объема выборки использовали весьма распространенный качественный состав СНО, которому могут соответствовать структуры как с простыми ван-дер-ваальсовыми, так и со специфическими межмолекулярными взаимодействиями, что повышает репрезентативность выборки. Например, в кристаллической структуре акриловой кислоты (CSD-рефкод ACRLAC04 [33]) молекулы димеризованы Н-связями (рис. 1), МКЧ = 12 (тип **fcu**), КГКЧ = 5 (тип **sqp**), КГКЧ' = 4 и $\Delta = 1$.

Методика расчета

Поиск кристаллических структур проведен в CSD ver.5.41 (с обновлениями) [34] по следующим критериям: состав $\text{C}_{>0}\text{H}_{>0}\text{O}_{>0}$; число химически уникальных частиц равно 1; R -фактор < 5%; пространственная группа $P2_1/c$ и ее эквиваленты (в любой установке); $Z = 4$, $Z' = 1$;

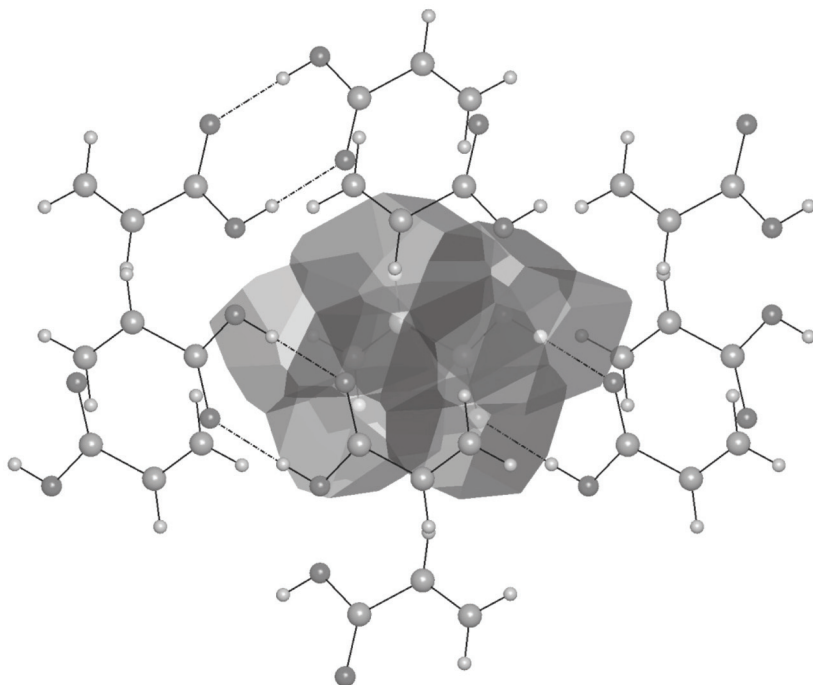


Рис. 1. Молекулярный ПВД и первая координационная сфера молекулы в кристаллической структуре акриловой кислоты (ACRLAC04)

наличие координат атомов, а также отсутствие ошибок и/или разупорядоченности. На основе этих критериев было отобрано 4277 структурных расшифровок, которые импортировались в программу ToposPro [35]. На следующем этапе были отсеяны структуры, не относящиеся к СК $P2_1/c$, $Z = 4(1)$ при тех же Z и Z' (т.е. структуры с $Z'' > 1$), в результате чего итоговый набор содержал в себе 4249 структур.

Построение критических сетей также выполнено с использованием ToposPro. Так, на первом шаге с помощью метода доменов строилась матрица смежности атомов при условии $\Omega_{ij} < 1,5\%$. На втором шаге атомы стягивались к центру масс молекулы и строилась матрица смежности молекул при условии $\Omega > 0$. Далее ребра сети межмолекулярных контактов, для которых $\Omega > 15\%$, удалялись из матрицы смежности. Во всех случаях это приводило к понижению размерности сети с 3D до 2D, 1D или 0D. Затем в матрицу смежности возвращались контакты, у которых $\Omega = 14,5\text{--}15\%$, и выполнялась проверка в целях установления размерности сети и повышения ее до 3D. В случае такого повышения возвращенный контакт с $\min \Omega$ считали критическим, а построенную

3D-сеть – критической сетью. Если же размерность сети не повышалась до 3D, то в матрицу смежности добавляли контакты, у которых $\Omega = 14\text{--}14,5\%$, и снова проверяли размерность сети. Эта процедура повторялась с шагом в 0,5% до нахождения критического контакта у всех структур данного СК. Итоговое распределение структур по $\Omega_{\text{крит.}}$ оказалось близким к нормальному (рис. 2).

Традиционно каждый СК изображается в виде схемы, на которой представлен контур элементарной ячейки вместе с элементами симметрии пространственной группы и овалы, символизирующие молекулы [14]. Если молекула инвертирована и повернута к наблюдателю «обратной» стороной, то тогда соответствующий овал закрашивается, а если молекула сдвинута на $\pm t/2$ относительно исходной молекулы в направлении наблюдателя, то овал обводится штриховой линией. Изображаемый фрагмент критической сети представляет собой исходную молекулу, окруженную контактами, которые включены в критическую сеть согласно выполненному расчету. Межмолекулярные контакты, включенные в критическую сеть, изображаются на рисунках линиями определенного типа. Двойная

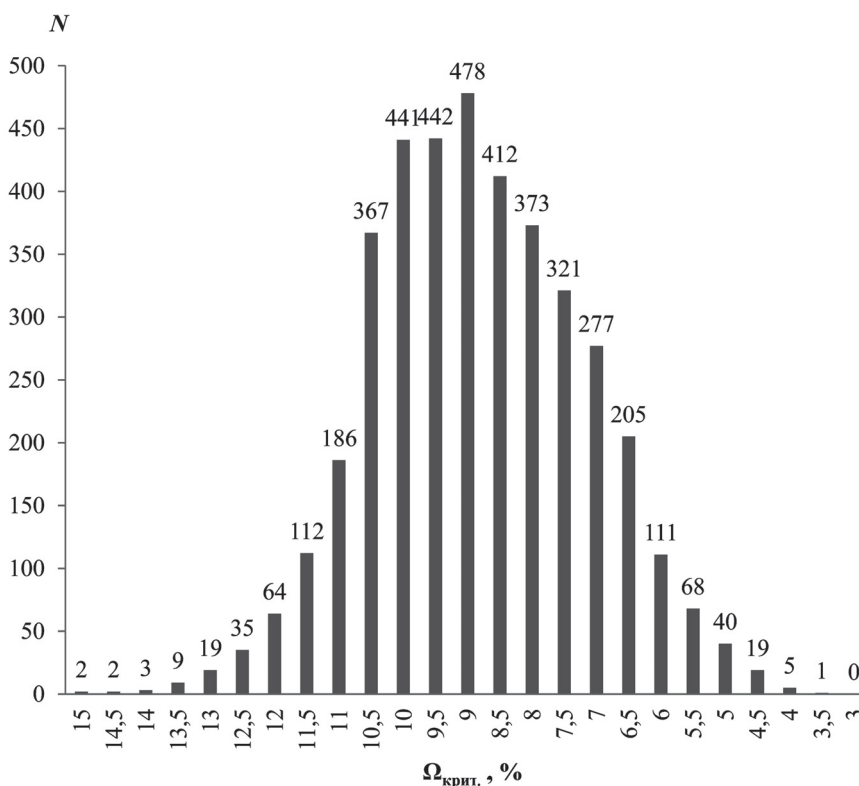


Рис. 2. Распределение кристаллических структур по $\Omega_{\text{крит.}}$ с округлением до полуцелых %

линия означает контакты с двумя молекулами, которые находятся на проекции одна над другой (например, в результате действия винтовой оси 2_1 в вертикальном направлении). Петля означает контакты с двумя молекулами, связанными с исходной молекулой в вертикальном направлении посредством трансляции. Поскольку кристалл моносистемен, то аналогичный фрагмент сети для любой другой молекулы симметрически эквивалентен исходному (все молекулы имеют одинаковое окружение). В том случае, когда каждый изображенный контакт теоретически может оказаться критическим (в зависимости от конкретного значения Ω), контакты изображаются одним типом линии (например, линиями одинаковой толщины). Если не каждый контакт теоретически на это способен, то критический контакт указы-

вается другим типом линии. Линии разного типа появляются лишь в неэкономичных сетях, где присутствует хотя бы один избыточный контакт, не являющийся необходимым для формирования сети.

Обсуждение результатов

На рис. 3, *a* показано распределение структур исследованной выборки по значениям КГКЧ. Почти в 2/3 случаев КГКЧ = 4–6 (64%) и в 97% случаев КГКЧ < 10. Преобладает значение КГКЧ = 5, что отличается от картины, полученной ранее для большой серии кристаллических структур углеводородов в СК «супергигантов», в которых преобладали КГКЧ = 4 и КГКЧ = 6. Это объясняется, во первых, наличием среди «супергигантов» СК нафталина (331 структура)

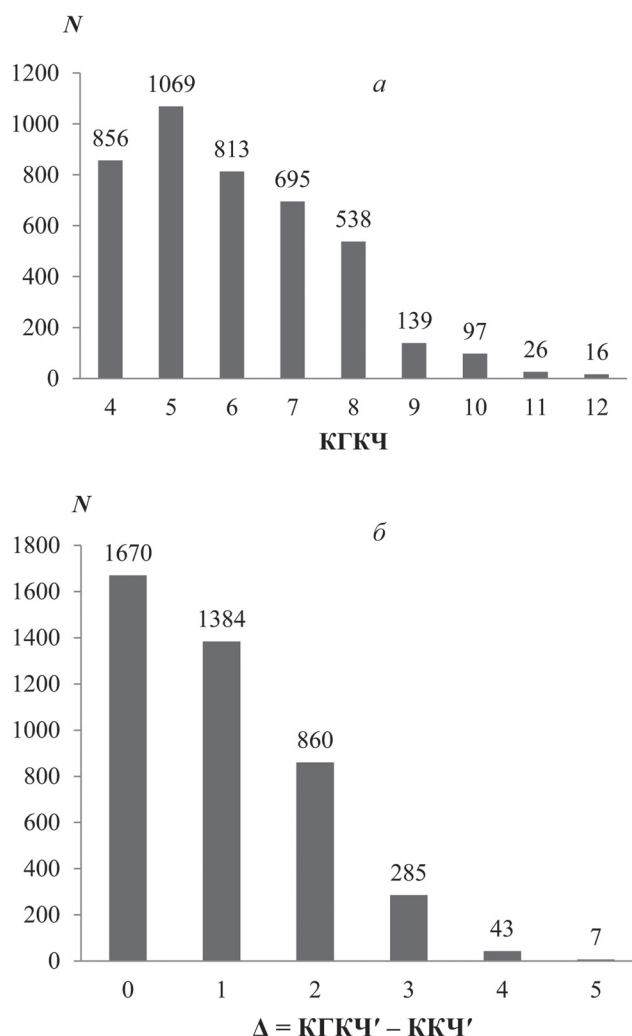


Рис. 3. Распределение кристаллических структур по КГКЧ (*a*) и по $\Delta = \text{КГКЧ}' - \text{ККЧ}'$ (*б*)

с заселенной орбитой $\bar{1}$, исключаяющей нечетные значения КГКЧ, так как кратность любого контакта у такой молекулы равна двум. Во вторых, в пространственных группах $P2_1$ и $P2_12_12_1$, отвечающих «супергигантам», отсутствуют так называемые инволюции ($A : A^2 = E$, где E – тождественное преобразование), которым соответствуют контакты с кратностью, равной единице; кратность всех межмолекулярных контактов в этих группах равна двум.

В качестве показателя топологической экономичности трехмерного каркаса межмолекулярных контактов можно использовать величину $\Delta = \text{КГКЧ}' - \text{КЧ}'$, которая показывает, насколько число сильных межмолекулярных контактов, необходимых и достаточных для формирования 3D-структуры, превышает минимально возможное значение. При аналогичных расчетах [16–18], выполненных ранее для других выборок структур и по несколько иной методике (вместо телесных углов для сравнения контактов использовали их энергии, рассчитанные методом 6– ϵ р в атом-атомном приближении), эта разность стремится к небольшим значениям (0–2, реже больше двух). Как показало предыдущее исследование [32], с ростом КГКЧ, как правило, растет среднее наблюдаемое Δ . Например, $\Delta = 0$ (самые экономичные сети) не встречается при $\text{КГКЧ} > 8$, а $\Delta = 2$ не

встречается при $\text{КГКЧ} < 6$. Эта закономерность подтверждается и в данной, еще большей, выборке структур. Как следует из гистограммы на рис. 3, б, в исследуемой серии структур примерно в 72% случаев $\Delta < 2$ (в [32] эта доля составила 75%) и примерно в 92% случаев $\Delta < 3$ (95% в [32]). Таким образом, трехмерный каркас опорных молекулярных контактов в подавляющем большинстве случаев реализуется довольно экономичным образом. Структур с $\Delta = 5$ всего семь, в них реализуется 12-координированная сеть, топологически эквивалентная двух- или трехслойной плотнейшей шаровой упаковке (**hcp** и **fcc** соответственно), либо их более многослойному аналогу.

Критические сети демонстрируют большое разнообразие (рис. 4). Сеть **dia** является безусловным лидером как по абсолютному числу структур (800, рис. 4, а), так и в процентном отношении для данного КГКЧ (93%, рис. 4, б). При $\text{КГКЧ} = 4$ найдены лишь три типа сетей (**dia**, **cds** и **dmp**), у каждой из которых $\Delta = 0$. При $\text{КГКЧ} = 5$ найдены четыре типа сетей с $\Delta = 0$ (**bnn**, **sqp**, **nov**, **noz**), при $\text{КГКЧ} = 6$ найдены три типа (**pcu**, **sxd**, **bsn**), а при $\text{КГКЧ} = 7$ – всего одна (**ose**). Таким образом, наиболее экономичные сети представлены 11 различными топологическими типами, на которые приходится в общей слож-

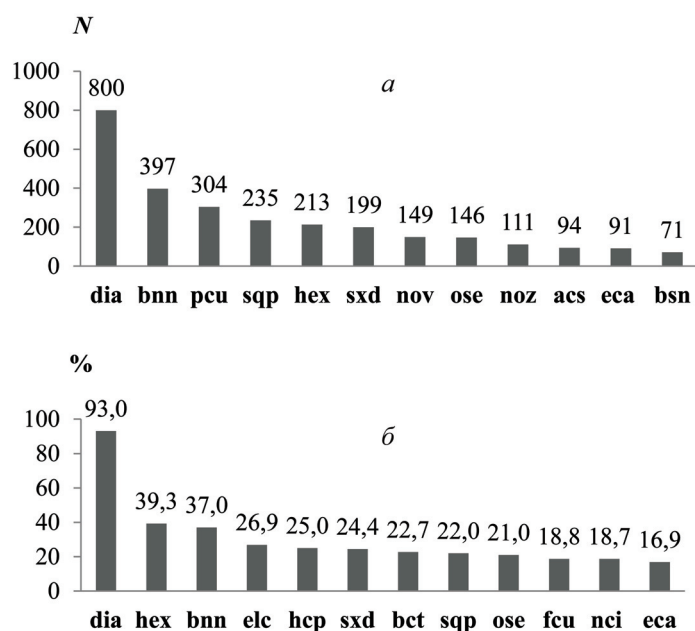


Рис. 4. Распределение кристаллических структур по критическим сетям в порядке убывания абсолютного числа наблюдений (более 70) (а) и % для данного КГКЧ (более 15%) (б)

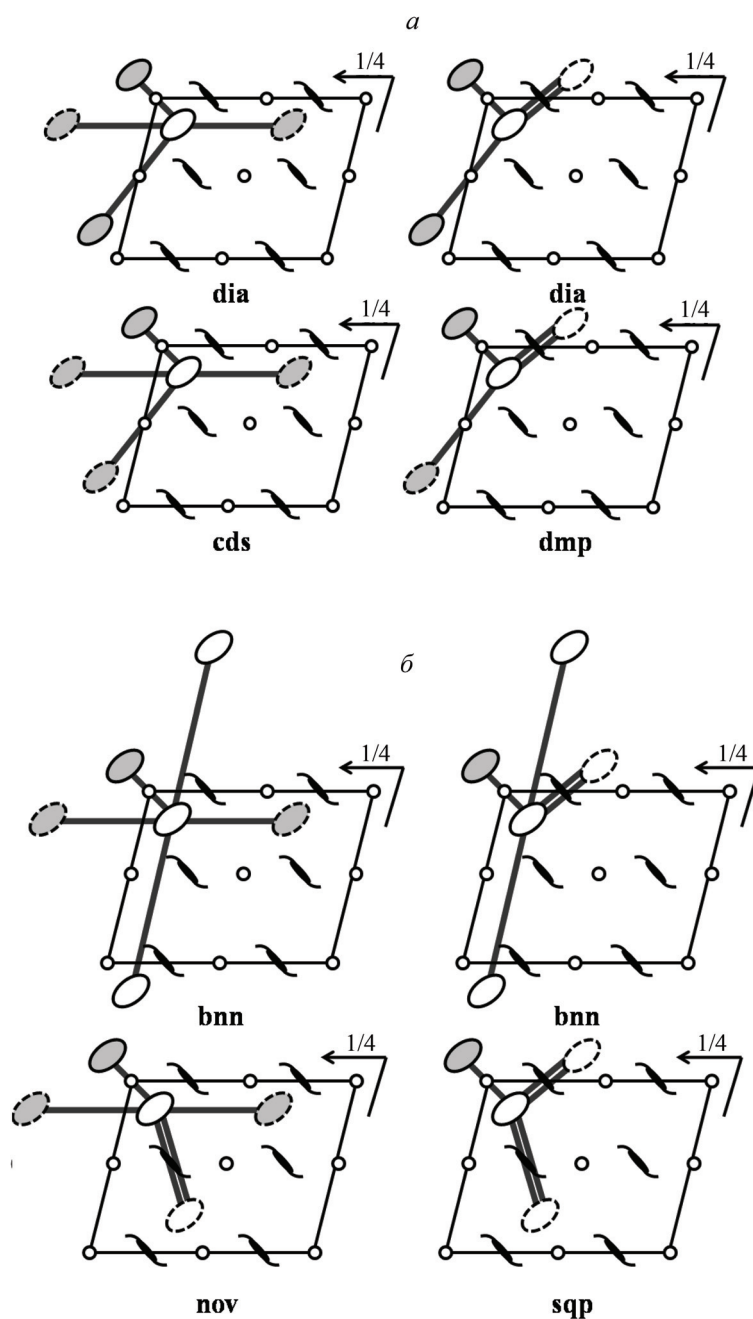


Рис. 5. Контакты исходной молекулы в критических сетях в классе $P2_1/c, Z = 4(1)$ (β -установка) при КГКЧ = 4 (а) и КГКЧ = 5 (б), отвечающих 99,7% структур при $\Delta = 0$

ности 37% структур (в [32] с несколько иным набором 11 топологических типов – 38%), из них примерно половина (19%) – минимальные сети (**dia**, **cds**). Если рассматривать все значения Δ , на минимальные сети приходится 27% структур.

Поскольку **dia** содержит подсети **utp** и **ths** [28], то формально они не запрещены для $\Delta = 0$, хотя в рассматриваемом СК не встречаются. Также **dia** не запрещена для $\Delta = 1$, так что возможны

другие СК, где есть примеры таких структуре. В частности, **ths** возможна в классе $C2/c, Z = 8(1)$. Если молекула образует один опорный контакт через поворотную ось 2-го порядка, а два других через центры инверсии, причем один из центров инверсии отстоит от поворотной оси на $c/4$, а второй отстоит от первого на $(a/4 + b/4)$, то сочетание соответствующих им операций симметрии породит все остальные операции группы $C2/c$, включая трансляции. Иными словами, набор этих

операций является минимальным порождающим набором группы $C2/c$ [10]. В базе данных *torcyrst* [35] есть подобный пример структуры с рефкодом RAGFAJ [36], правда, сеть в ней не молекулярная, а представляет собой металлорганический полимер.

На рис. 5 показаны наиболее экономичные способы реализации критической сети в рассматриваемом СК, на которые в общей сложности приходится 99,7% структур с $\Delta = 0$. Простейшая критическая сеть **dia** формируется с помощью двух контактов вокруг центров инверсии, отстоящих друг от друга на $a/2$, и контакта с кратностью, равной двум, вдоль плоскости скользящего отражения c , либо вдоль винтовой оси 2_1 (рис. 5, а). В первом случае плоскость c и центры инверсии отстоят друг от друга по вертикали на $b/4$, во втором случае ось 2_1 отстоит от одного из центров инверсии на $c/4$. Формирование **dia** исчерпывается этими двумя комбинаторно-различными способами. Если в первом типе **dia** один из центров инверсии дополнительно сместить вверх или вниз на $b/2$, то получится тип **cds** (28 структур) а если такую же процедуру проделать со вторым типом **dia**, то получится **dmp** (29 структур) (рис. 5, а, внизу).

Среди критических сетей с $\Delta = 0$ в данном СК встречаются также сети с КГКЧ = 5–7. Сеть **bnn**, как и **dia**, возможна в двух комбинаторно-различных вариантах (рис. 5, б). В обоих вариантах у молекулы присутствует ровно один контакт через центр инверсии и два контакта с молекулами, отстоящими на трансляцию a (рис. 5, б, сверху). Разница только в последнем контакте кратности, равном двум, вдоль плоскости скользящего отражения c , либо вдоль винтовой оси 2_1 (точно так же, как это было у **dia**). Однако при замене контактов вдоль трансляции a на контакты вдоль 2_1 , отстоящей от исходного центра инверсии на $(a/2 + c/4)$, сеть **bnn** первого типа превращается

в **nov**, а сеть второго типа – в **sqp** (рис. 5, б, внизу). В данном СК при $\Delta = 0$ обнаружено 392 сети **bnn**, 147 сетей **nov** и 190 сетей **sqp**.

Сеть **pcu** встречается в 304 структурах данного СК, однако только в 79 из них $\Delta = 0$, но встречаются также **pcu** с $\Delta = 1$ (210 структур) и $\Delta = 2$ (15 структур) в разных вариантах. В целом, в данном СК при КГКЧ = 6 **pcu** формируется реже, чем в иных «супергигантах», вместе взятых (примерно 1/3 вместо более чем половины по данным [32]) и по частотности занимает третье место после **dia** и **bnn**.

Заключение

Сеть опорных межмолекулярных контактов, рассчитанная в кристаллической структуре по телесным углам молекулярного ПВД, как правило, относится к одному из простых топологических типов (алмаз, BN, ПКК и некоторые другие). Число наиболее сильных контактов, обеспечивающих трехмерный каркас касаний молекул, чаще всего не сильно отличается от своего минимального допустимого значения для данного структурного класса. У 92% структур исследованной выборки они отличаются не более чем на 2. Результаты работы хорошо воспроизводят сделанные ранее наблюдения по меньшей выборке кристаллических структур углеводородов.

Банару А.М. и Аксенов С.М. разрабатывали теоретическую модель и методику расчета, Банару Д.А. проводила статистическую обработку данных, Аксенов С.М. и Банару А.М. обсуждали полученные результаты.

Авторы признательны Д.М. Гридину за помощь в подготовке рисунков.

Разработка теоретической модели критического каркаса молекулярных касаний выполнена в рамках гранта РНФ №20-77-10065.

Конфликта интересов нет.

Дополнительных материалов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зоркий П.М., Зоркая О.Н. // Журнал структурной химии. 1998. Vol. 39. P. 126.
2. Peresypkina E. V., Blatov V.A. // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 2000. Vol. 56. P. 1035.
3. Blatov V.A. // Crystallogr. Rev. 2004. Vol. 10. P. 249.
4. Carugo O., Blatova O.A., Medrish E.O., et al. // Sci. Rep. Springer US, 2017. Vol. 7. P. 1.
5. Serezhkin V.N., Shevchenko A.P., Serezhkina L.B., Prokaeva M.A. // Russ. J. Phys. Chem. 2005. Vol. 79. P. 1070.
6. Nelson D.R. // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 28. P. 5515.
7. Grineva O.V. // J. Struct. Chem. 2017. Vol. 58. P. 373.
8. Зефирова Ю.В., Зоркий П.М. // Проблемы кристаллохимии. М., 1992. P. 6.
9. Банару А.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2009. Vol. 50. P. 100.
10. Lord E.A., Banaru A.M. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2012. Vol. 67. P. 50.
11. Banaru A.M., Shiroky V.R. // Cryst. Rep. 2019. Vol. 64. P. 201.
12. Banaru A.M., Shiroky V.R. // Cryst. Rep. 2020. Vol. 65. P. 417.
13. Банару А.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2019. Vol. 60. P. 135.
14. Zorky P.M. // J. Mol. Struct. 1996. Vol. 374. P. 9.
15. McKinnon J.J., Mitchell A.S., Spackman M.A. // Chem. A Eur. J. John Wiley & Sons, Ltd. 1998. Vol. 4. P. 2136.

16. Banaru A., Kochnev A. // Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem. 2017. Vol. 62. P. 121.
17. Banaru A.M., Gridin D.M. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2019. Vol. 74. P. 265.
18. Banaru A.M., Gridin D.M. // J. Struct. Chem. 2019. Vol. 60. P. 1885.
19. Gridin D.M., Banaru A.M. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2020. Vol. 75. P. 354.
20. Zorkii P.M., Bel'skii V.K., Lazareva S.G., Porai-Koshits M.A. // J. Struct. Chem. 1967. Vol. 8. P. 267.
21. van Eijck B.P., Kroon J. // Acta Crystallogr. Sect. B. 2000. Vol. 56. P. 535.
22. Steiner T. // Acta Crystallogr. Sect. B. 2000. Vol. 56. P. 673.
23. Bond A.D. // CrystEngComm. The Royal Society of Chemistry. 2008. Vol. 10. P. 411.
24. Pidcock E., Motherwell W.D.S., Cole J.C. // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 2003. Vol. 59. P. 634.
25. Motherwell W.D.S. // CrystEngComm. Royal Society of Chemistry. 2017. Vol. 19. P. 6869.
26. O'Keefe M., Peskov M.A., Ramsden S.J., Yaghi O.M. // Acc. Chem. Res. American Chemical Society. 2008. Vol. 41. P. 1782.
27. Bonneau C., Delgado-Friedrichs O., O'Keefe M., Yaghi O.M. // Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr. 2004. Vol. 60. P. 517.
28. Гридин Д.М., Банару А.М. // Журнал структурной химии. 2020. Vol. 61. P. 784.
29. Blatov V.A. // Acta Crystallogr. Sect. A. 2007. Vol. A63. P. 329.
30. Банару А.М. // Кристаллография. 2019. Vol. 64. P. 845.
31. Mackenzie C.F., Spackman P.R., Jayatilaka D., Spackman M.A. // IUCrJ. 2017. Vol. 4. P. 575.
32. Banaru A.M., Banaru D.A. // J. Struct. Chem. 2020. Vol. 61. P. 1485.
33. Oswald I.D.H., Urquhart A.J. // CrystEngComm. The Royal Society of Chemistry. 2011. Vol. 13. P. 4503.
34. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. // Acta Crystallogr. B. Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. 2016/04/01. International Union of Crystallography. 2016. Vol. 72. P. 171.
35. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // Cryst. Growth Des. American Chemical Society. 2014. Vol. 14. P. 3576.
36. Li S.-L., Wang J., Zhang F.-Q., Zhang X.-M. // Cryst. Growth Des. American Chemical Society. 2017. Vol. 17. P. 746.

Поступила в редакцию 01.04.2021
 Получена после доработки 14.04.2021
 Принята к публикации 20.04.2021

CRITICAL MOLECULAR COORDINATION NUMBERS IN THE STRUCTURAL CLASS $P2_1/C$, $Z = 4(1)$

A.M. Banaru^{1,2*}, S.M. Aksenov², D.A. Banaru³

(¹Moscow State University, Chemistry Department; ²Kola Science Centre of RAS, Apatity;
³Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, Moscow; *e-mail:
 banaru@phys.chem.msu.ru)

The net of intermolecular contacts in an organic crystal contains a finite set of strong contacts sufficient to form the net. These contacts form a subnet called the critical one. The critical nets of 4249 homomolecular monosystemic crystal structures of compounds $C_xH_yO_z$ in the most widespread structural class among “supergiants” $P2_1/c$, $Z = 4(1)$ have been investigated. The coordination numbers and the topology of critical nets were analyzed and the prevailing topological types (dia, bnn, pcu, sqp, etc.) were identified. It was found that in 92% of cases the critical net displays parsimony having $n + \Delta$ ($\Delta = 0-2$) of symmetrically independent contacts, where n is the minimal allowable number.

Key words: coordination number, intermolecular interaction energy, crystallographic net, Voronoi-Dirichlet polyhedron.

Сведения об авторах: Банару Александр Михайлович – ст. преподаватель кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (banaru@phys.chem.msu.ru); Аксенов Сергей Михайлович – ст. науч. сотр. Кольского научного центра РАН, канд. геол.-мин. наук (aks.crys@gmail.com); Банару Дарья Александровна – мл. науч. сотр. ГЕОХИ РАН (daria.a.banaru@gmail.com).