

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 548.33

**ОПОРНЫЕ КОНТАКТЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ
СТРУКТУРЕ 2-(ТРЕТ-БУТИЛ)-4-ХЛОРО-6-ФЕНИЛ-1,3,5-ТРИАЗИНА**

**Александр Михайлович Банару^{1,2}, Дарья Александровна Банару³,
Сергей Михайлович Аксенов²**

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

² Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр» РАН,
Апатиты, Россия

³ Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского, Москва,
Россия

Автор, ответственный за переписку: Александр Михайлович Банару, banaru@
phys.chem.msu.ru

Аннотация. Кристаллическая структура 2-(трет-бутил)-4-хлоро-6-фенил-1,3,5-триазины, относящаяся к очень редкому структурному классу $Pma2$, $Z = 4(m, m)$, проанализирована методами молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД), поверхностей Хиршфельда и с помощью расчета энергии межмолекулярного взаимодействия в атом-атомном приближении. Структура является MDO-политипом с частной операцией симметрии (РО) $n_{2,r}$ между двумя симметрически независимыми молекулами. Сгенерированы структурные модификации **1** и **2**, в которых данная операция симметрии является кристаллографической. Во всех структурах построены сети опорных контактов, обсуждаются их топологический типы и координационные числа.

Ключевые слова: кристаллографическая сеть, молекулярное координационное число, опорные контакты, энергия межмолекулярного взаимодействия, поверхность Хиршфельда

Финансирование. Моделирование политипов выполнено в рамках госзадания 121031300090-2. Расчеты с помощью TorosPro выполнены в рамках госзадания 0137-2019-0014.

Для цитирования: Банару А.М., Банару Д.А., Аксенов С.М. Опорные контакты в кристаллической структуре 2-(трет-бутил)-4-хлоро-6-фенил-1,3,5-триазины // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. Т. 63. № 3. С. 171–186.

ORIGINAL ARTICLE

**BEARING CONTACTS IN THE CRYSTAL STRUCTURE
OF 2-(TERT-BUTYL)-4-CHLORO-6-PHENYL-1,3,5-TRIAZINE**

Alexander M. Banaru^{1,2}, Daria A. Banaru³, Sergey M. Aksenov²

¹ Moscow State University, Moscow, Russia

² Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

³ Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, Moscow,
Russia

Corresponding author: Alexander M. Banaru, banaru@phys.chem.msu.ru

Annotation. The crystal structure of 2-(tert-butyl) -4-chloro-6-phenyl-1,3,5-triazine, belonging to the very rare structural class $Pma2$, $Z = 4(m, m)$, was studied by the methods of Voronoi-Dirichlet molecular polyhedra (VDP), Hirschfeld surfaces and by

calculating the energy of intermolecular interaction in the atom-atom approximation. The structure is an MDO polytype with a partial operation of symmetry $n_{2,r}$ between two symmetrically independent molecules. Structural modifications **1** and **2** were generated, in which the partial symmetry operation becomes crystallographic. In all the structures nets of bearing contacts were derived, their topological types and coordination numbers were discussed.

Keywords: crystallographic net, molecular coordination number, bearing contacts, intermolecular interaction energy, Hirshfeld surface

Financial Support. Polytypes modeling was performed within the framework of the state task 121031300090-2. Calculations using ToposPro were performed within the framework of the state task 0137-2019-0014.

For citation: Banaru A.M., Banaru D.A., Aksenov S.M. Bearing Contacts in the Crystal Structure of 2-(Tert-Butyl)-4-Chloro-6-Phenyl-1,3,5-Triazine // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. T. 63. N 3. P. 171–186.

Кристаллическая структура 2-(*трет*-бутил)-4-хлоро-6-фенил-1,3,5-триазины была недавно исследована методом рентгеноструктурного анализа, результаты которого опубликованы в 2018 г. в виде краткого сообщения [1]. На сегодняшний день это единственный (!) пример высококачественных структурных данных о низкомолекулярной органической кристаллической структуре с пространственной группой *Pma2*. Согласно Международным таблицам по кристаллографии [2], группа *Pma2* не имеет ни одного характеристического решеточного комплекса, т.е. такого, у которого своя собственная симметрия совпадает с пространственной группой (всего таких групп 53 из 230). По этой причине группы подобного типа, как правило, имеют низкую распространенность и среди неорганических кристаллов [3]. Группа *Pma2* занимает одно из последних мест по числу представителей в Кембриджском банке структурных данных (CSD): 1 января 2021 г. в общей сложности насчитывалось лишь 20 соответствующих структурных определений среди более чем 1 млн 106 тыс. записей в CSD [4], 19 из которых либо не содержат координат атомов, либо содержат ошибки, разупорядоченности, либо имеют высокий *R*-фактор (>10%), либо не классифицируются как органические и неполимерные. Структура 2-(*трет*-бутил)-4-хлоро-6-фенил-1,3,5-триазины имеет CSD-рефкод QIMROW. Кристалл бисистемный, так как содержит две симметрически независимые молекулы, занимающие позиции на плоскостях зеркального отражения *m* ($Z = 4$, $Z' = 2$). Симметрия *m* является для молекул наивысшей из возможных; молекулы с такой симметрией лишь примерно в 1/4 случаев сохраняют симметрию в кристалле, а в 3/4 случаев занимают общую позицию [5].

Проблема $Z' > 1$ в органических кристаллах привлекает внимание кристаллографов уже много десятилетий [6]. Необходимое условие образования бисистемного молекулярного кристалла состоит в том, что значения общей потенциальной энергии взаимодействия молекулы с ее окружением у двух симметрически независимых молекул практически не должны различаться [7]. Когда контактирующие молекулы выбирают один из нескольких локальных минимумов на периодической поверхности потенциальной энергии (ППЭ), одновременное их занятие может быть затруднительно в силу стерических причин, что приводит к возмущению структуры со следующими результатами [8]: а) $Z' > 1$; б) возникает частично разупорядоченная OD-структура, причем оба результата могут быть достигнуты одновременно. В обширной теории OD-структур [9] рассматривают группойды, содержащие частные операции (ПО) симметрии, которые могут действовать локально на пару симметрически независимых молекул и которым отвечает термин гиперсимметрия (у П.М. Зоркого). В одной из основополагающих работ по теории OD-структур упоминаются работы П.М. Зоркого и отличающаяся в них терминология [10]. В семействе родственных OD-структур, как правило, находятся структуры с максимальной степенью упорядоченности (MDO), они и попадают в банки структурных данных. Например, у одного из карбонилированных 1,4-дигидропиридинов с рефкодом MEWREL, относящегося к классу $P\bar{1}$, $Z = 4(1, 1)$, симметрически независимые молекулы в одном слое попарно связаны частными операциями скользящего отражения и винтового поворота [11], хотя у

кристалла в целом остаются только центры инверсии (рис. 1). Эту структуру можно трактовать как один из MDO-политипов.

Далеко не все межмолекулярные взаимодействия являются ключевыми (структурообразующими, опорными [12]) и необходимыми для формирования итогового расположения молекул. Минимальное число симметрически независимых контактов, которое требуется для обеспечения трехмерного каркаса межмолекулярных взаимодействий, зависит от пространственной группы кристалла [13, 14] и является инвариантом структурного класса. Это число называется критическим координационным числом и обозначается ККЧ'. Известно [13], что у гомомолекулярных кристаллов

$$\text{ККЧ}' = |U_{\text{SG}}| + Z'' - 1 - \sum_{i=1}^{Z''} |U_{\text{PG}}|, \quad (1)$$

где Z'' – число симметрически независимых молекул, U_{SG} – минимальное порождающее подмножество пространственной группы кристалла; U_{PG} – минимальное порождающее подмножество точечной группы [15] симметрии позиции молекулы за вычетом тех элементов, которые не входят ни в одно из порождающих подмножеств пространственной группы (такие элементы называют непорождающими [16]); в прямых скобках указано число элементов в подмножестве.

В (1) суммирование проводится только по тем точечным группам, которые не являются общими для симметрически независимых молекул, в противном случае число элементов, которые нужно добавить для порождения пространственной группы, не меняется.

Самым совершенным инструментом поиска опорных контактов на сегодняшний день можно считать анализ молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) [17]. Метод основан на том, что грани атомных ПВД, отвечающие одной паре взаимодействующих молекул, объединяются в одну грань, для которой рассчитывается телесный угол [22]:

$$\Omega = \frac{\sum \Omega_{ij}}{\Omega_{\Sigma}} \times 100\%, \quad (2)$$

где Ω_{ij} – телесный угол для межатомного контакта ij , Ω_{Σ} – сумма телесных углов для всех межатомных контактов исходной молекулы с ее окружением.

В полисистемном кристалле неэквивалентные молекулы, занимающие разные орбиты, нужно рассматривать по отдельности. Для них используют запись вида $\text{КЧ} = \text{КЧ}_{11} + \text{КЧ}_{12}$, всегда подразумевая под номером 1 рассматриваемую молекулу. В [18] была проанализирована

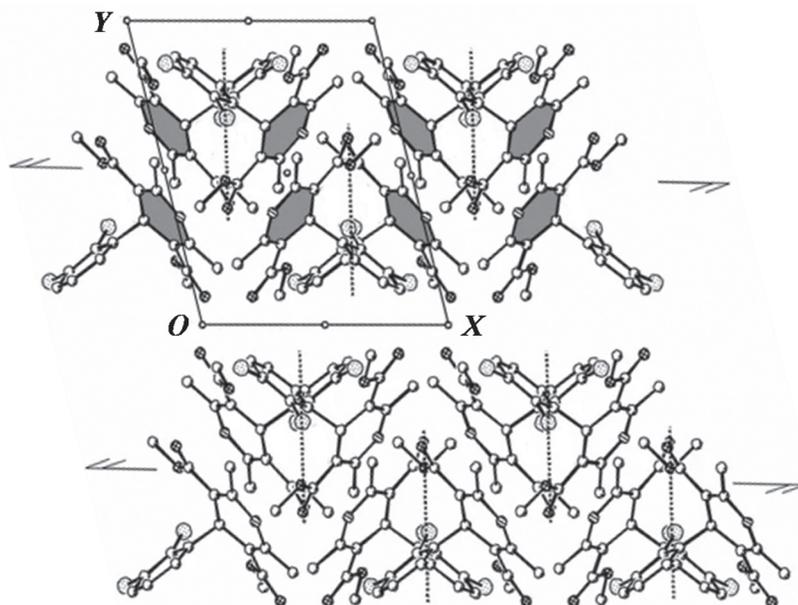


Рис. 1. Кристаллическая структура 2,6-диметил-3,5-дикарбометокси-4-(2',3'-дихлорофенил)-1,4-дигидропиридина (MEWREL), проекция вдоль Z. Показаны элементы, соответствующие частным операциям скользящего отражения (пунктирные линии) и винтового поворота (двойные стрелки) в молекулярных слоях, параллельных XZ

выборка 316 структур кристаллических углеводородов с двумя независимыми молекулами (рис. 2).

У 304 молекул этой выборки, т.е. почти у половины (из 632) симметрически независимых молекул, МКЧ = 14, причем у 271 из них (89,1%) МКЧ = $8_{12} + 6_{11}$. Молекулы, имеющие значения МКЧ, равные $(8_{12} + 6_{11})$, $(9_{12} + 6_{11})$, $(7_{12} + 6_{11})$, $(8_{12} + 5_{11})$, $(8_{12} + 7_{11})$ и т.д. составляли соответственно 42,9; 8,4; 6,3; 6,0 и 5,1% от общего числа молекул. В общей сложности на МКЧ = $(8 \pm 1)_{12} + (6 \pm 1)_{11}$ приходилось 73,1% молекул. В 82,9% случаев МКЧ = 14 имели обе молекулы и только в 17,1% случаев одна молекула из двух. Для сравнения: МКЧ = 13 обе молекулы имели лишь в 39,1% случаев, МКЧ = 15 – в 51,4% случаев, МКЧ = 16 – в 46,1% случаев, так что у МКЧ = 14 эта доля была необычно велика.

Распределение молекул по КГКЧ в [18] имело три выраженные моды: КГКЧ = $2_{12} + 2_{11}$, $3_{12} + 2_{11}$ и $4_{12} + 0_{11}$. Всего на распределение молекул по КГКЧ = $(3 \pm 1)_{12} + (1 \pm 1)_{11}$ приходилось 66% молекул. Доля структур, в которых обе молекулы имели одинаковое КГКЧ при его заданном значении, варьировала в очень широких пределах (от 0 до 75%). Довольно заметная часть молекул (15,2%) в критической сети не была связана ребрами с симметрически эквивалентными молекулами.

В настоящей работе исследуется сеть межмолекулярных контактов в бисистемном кристалле 2-(*трет*-бутил)-4-хлоро-6-фенил-1,3,5-триамина (QIMROW).

Методика расчета

Напомним два важных определения из [19]. Пусть в моносистемном кристалле центр масс каждой молекулы соединен ребрами с центрами масс n молекул, имеет с ними общие грани ПВД с телесными углами $\Omega_1 > \Omega_2 > \Omega_3 > \dots > \Omega_n$ (неравенство строгое: одному номеру могут соответствовать несколько симметрически эквивалентных молекул), а ребра образуют сеть. Тогда для любого 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 $max k$ в ее окружении называется *критическим контактом* исходной молекулы, а само значение $max k$ называется ее критическим геометрическим координационным числом КГКЧ' (со штрихом). 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 соответствует ровно одна молекула), ребра образуют сеть, а

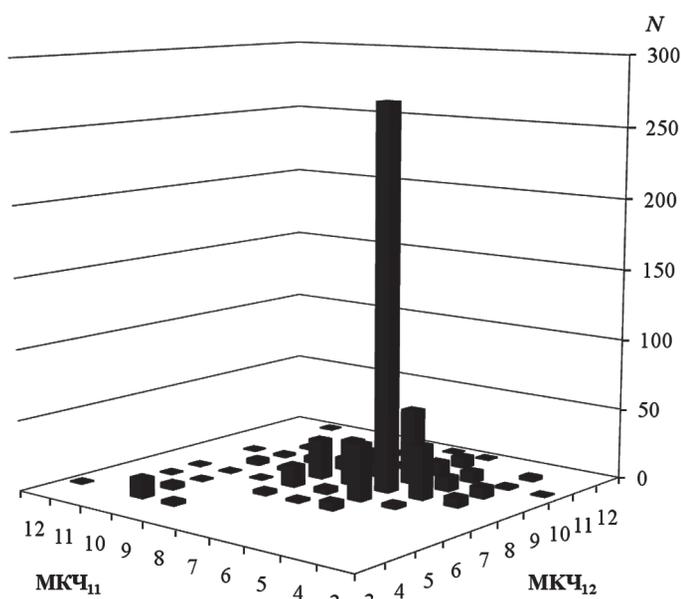


Рис. 2. Распределение молекул в бисистемных кристаллических структурах углеводородов состава $C_{>10}H_{>0}$ по МКЧ₁₂ + МКЧ₁₁ [18] (N – число молекул)

$\Omega_{\text{крит.}}$ – 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*, или *сетью опорных контактов*, а ее топологический тип называется критическим.

Для построения молекулярного ПВД, исследования локального окружения молекулы, расчета МКЧ, КГКЧ и анализа топологии использовали программу ToposPro [20]. На первом шаге с помощью метода «доменов» стоилась матрица смежности атомов при условии $\Omega_{ij} < 1,5\%$. После построения матрицы смежности все атомы стягивались в геометрический центр молекулы. Смежность молекул устанавливалась по всем значениям $\Omega > 0$ (см. (2)). Критический контакт искали по убыванию Ω . Топологические типы сетей классифицировались по базам данных RCSR (Reticular Chemistry Structure Resource) [21] и topocryst [22]. Неклассифицированные в базах данных сети характеризовали точечным символом (*point symbol*) [23]: запись $A^a.B^b\dots$ означает, что в вершине сети сходятся a углов, принадлежащих циклу кратчайшего размера A ; b углов, принадлежащих циклу кратчайшего размера B и т.д., при этом $A < B < \dots$ и $a + b + \dots = \text{КЧ}(\text{КЧ} - 1)/2$. Например, точечный символ тетраэдрического каркаса 6^6 . Топологическую плотность сети TD_{10} рассчитывали как сумму всех вершин в первых 10 координационных сферах исходной вершины сети.

Расчет энергии межмолекулярного взаимодействия и энергии кристалла проводили по стандартной методике в атом-атомном приближении с использованием потенциала 6-ехр с параметрами Filippini–Gavezzotti [24] (i, j – атомы взаимодействующих молекул):

$$U = \sum_{ij} \left(-\frac{A}{r_{ij}^6} + B e^{-Cr_{ij}} \right). \quad (3)$$

Авторы методики оптимизировали параметры потенциала по большой выборке структур CSD, намеренно отказавшись от кулоновского члена в явном виде, и получили хорошую сходимость не только для слабых взаимодействий C–H...O и C–H...N, но даже для довольно силь-

ных H-связей O–H...O, N–H...O и N–H...N, что сильно упрощает традиционный расчет. Энергия кристалла оценивалась по 200 молекулам, наиболее близким к исходной.

Поверхности Хиршфельда для анализа отдельных контактов строили в программе CrystalExplorer [25] независимо от симметрически уникальных молекул при $w(\mathbf{r}) = 0,5$ и раскрашивали в соответствии со значениями искривленности (не путать с кривизной!) $C, \text{Å}^{-1}$:

$$-\ln \left[\frac{k_1^2 k_2^2}{k_1^2 + k_2^2} \right]^{1/2}, \quad (4)$$

где k_1 и $k_2 (\text{Å}^{-1})$ – главные компоненты кривизны поверхности в данной точке. В оттенках серого при $C = 1$ поверхность окрашивается в обычный серый цвет, при $C > 1$ – в темно-серый, при $C < 1$ – в светло-серый, при $C \rightarrow 0$ – снова в темно-серый. Участок поверхности обычного серого цвета, ограниченный интенсивными темно-серыми линиями, чаще всего отвечает соприкосновению поверхностей двух молекул. Отдельные светло-серые участки (иногда с темно-серым цветом внутри) могут указывать на специфические взаимодействия [26]. Таким образом, окраска поверхности Хиршфельда по параметру C позволяет установить координацию молекул.

Структурные модификации исходной кристаллической структуры строили с помощью утилит STRCONVERT и TRANSTRU Кристаллографического сервера Бильбао [27].

Результаты и обсуждение

Структура QIMROW относится к классу $Pm2_1, Z = 4(m, m)$. Геометрия у первой (I, содержащей атом C11) и второй (II, содержащей атом C12) симметрически независимых молекул практически одинаковая, при наиболее тесном совмещении I и II среднее квадратичное отклонение атомов составляет $0,011 \text{ Å}$, максимальное – $0,022 \text{ Å}$. Эта ситуация типична: почти одинаковая конформация у молекул наблюдается примерно в 90% всех бисистемных кристаллов [8]. В данном случае различия в конформации сильно ограничены зеркальной плоскостью, проходящей через оба шестиугольных цикла каждой молекулы. В оригинальной работе [1] структура была отснята при 200 К, атомы H локализованы искусственно и уточнены по модели наездника, R -фактор = $0,048$. К сожалению, в исходных структурных данных атомы H одной из

CH_3 -групп молекулы II были разупорядочены по двум очень близким позициям с заселенностью 0.5. Плоскость m ($3/4 y z$), проходящая через связь C24–H20 метильной группы, должна симметрически связывать атомы H19 и H21 между собой, т.е.

$$\begin{aligned}x(\text{H21}) &= 3/2 - x(\text{H19}), \\y(\text{H21}) &= y(\text{H19}), \\z(\text{H21}) &= z(\text{H19}).\end{aligned}$$

Небольшое отклонение от этих значений мы поправили, выразив координаты атома H21 через координаты атома H19 и запретив позиционную разупорядоченность для удобства дальнейших расчетов.

По результатам расчета в ToposPro, кристаллическая структура QIMROW характеризуется одинаковым у двух молекул, но при этом очень высоким МКЧ = $17 = 7_{12} + 10_{11}$. Среди структур углеводородов, проанализированных в [18], лишь в одной наблюдалась такая же координация, а молекул с МКЧ = 17 было всего 24 из 632 (меньше 4%). Ситуация, когда $\text{МКЧ}_{12} < \text{МКЧ}_{11}$, тоже достаточно аномальна и наблюдалась только у 57 (9%) молекул. При этом точечный символ сети у вершин, отвечающих независимым молекулам, разный: $3^{52}.4^{71}.5^{13}$ и $3^{56}.4^{71}.5^9$ для I и II соответственно. Координационные числа молекул до 10-й координационной сферы не различаются. Топологическая плотность сети $\text{TD}_{10} = 6831$. В топологических базах данных эта 17,17-координированная сеть не классифицирована.

Критический контакт отвечает телесному углу $\Omega_{\text{крит.}} = 5,6\%$ и соединяет между собой симметрически эквивалентные молекулы II–II, связанные трансляцией по Z , с расстояниями между центрами молекул $c = 8,87 \text{ \AA}$. Такой критический контакт в кристаллических углеводородах встречался реже, чем I–II (примерно в $1/3$ случаев). Аналогичный контакт вдоль Z молекул I–I имеет $\Omega = 6,5\%$. Таким образом, эти телесные углы различаются на величину, меньшую погрешности метода (0,5%), что позволяет считать оба контакта критическими. В таком случае получается 5,5-координированная 1,2-транзитивная критическая сеть топологического типа **bnn** (гексагональный BN) (рис. 3, А), $\text{КГКЧ} = 1_{12} + 4_{11}$, $\text{КГКЧ}' = 1_{12} + 2_{11}$.

Структура имеет выраженный цепочечный характер. Молекулы одного сорта формируют прочные межмолекулярные контакты, имеющие

$$\begin{aligned}-U &= 68,5 \text{ кДж/моль (I)}, \\-U &= 66,4 \text{ кДж/моль (II)}\end{aligned}$$

с кратностью 2 (в силу зеркальной симметрии) через поворотные оси $2_{(z)}$ и соединяются в цепь с симметрией бордюра $pmg2$ (нестандартная установка без перебора координатных направлений), идущую вдоль X (рис. 4, А). Молекулы, отстоящие друг от друга на трансляцию по X и экранированные молекулой, расположенной между ними, тоже взаимодействуют с достаточно ощутимой энергией $U = -6,7$ кДж/моль для обеих молекул, поскольку экранированы только плоские части молекулы, а *трет*-бутильные группы при этом контактируют. Общая энергия кристалла $U_{\text{общ.}} = -134,2$ и $U_{\text{общ.}} = -131,8$ кДж/моль для молекул I и II соответственно (в среднем 133,0 кДж/моль). Как видим, значения энергии симметрически независимых молекул и их окружения не сильно различаются, что в полной мере согласуется с необходимым условием формирования бисистемного кристалла, согласно П.М. Зоркому [7]. На цепь приходится около 56% $U_{\text{общ.}}$ (56,5% для молекул I и 55,9% для молекул II). $U_{\text{общ.}} = -133,0$ кДж/моль. Вторым по величине энергии является вышеуказанный критический контакт молекул через трансляцию по Z

$$\begin{aligned}-U &= 68,5 \text{ кДж/моль (I)}, \\-U &= 66,4 \text{ кДж/моль (II)}.\end{aligned}$$

За счет такого контакта цепи соединяются в слои симметрии $pm2$ (стандартная установка), каждый слой содержит молекулы только одного сорта (I или II) (рис. 4, Б). Вместе с иными, более слабыми, контактами в общей сложности на слои приходится около 76% $U_{\text{общ.}}$ (76,6% для молекул I и 76,0% для молекул II).

Наконец, третьим по величине является контакт молекул I и II, связанных частной операцией симметрии, с энергией $-U = 11,4$ кДж/моль. Эта операция является параллельным переносом на вектор $\sim \mathbf{b}/2 + \mathbf{c}/4$ (рис. 5, А). Таким образом, если выделять критический контакт не по убыванию телесных углов Ω , а по убыванию $|U|$, как это делали в более ранних работах [28], то критическим становится именно этот симметрически уникальный контакт. Набор из четырех определенным образом отобранных неэквивалентных контактов достаточен для формирования всей кристаллической структуры класса $Pma2$, $Z = 4(m, m)$. Действительно, так как для группы $Pma2$ $|U_{\text{SG}}| = 4$ [13], а все орбиты m относятся к одной и той же позиции Уайкова c , то $\sum_{i=1}^Z |U_{\text{PG}}| = 1$, следовательно, согласно формуле (1), $\text{ККЧ}' = 4$. В структуре QIMROW набор опорных контактов содержит 5 симметрически различимых контактов, но не является из-

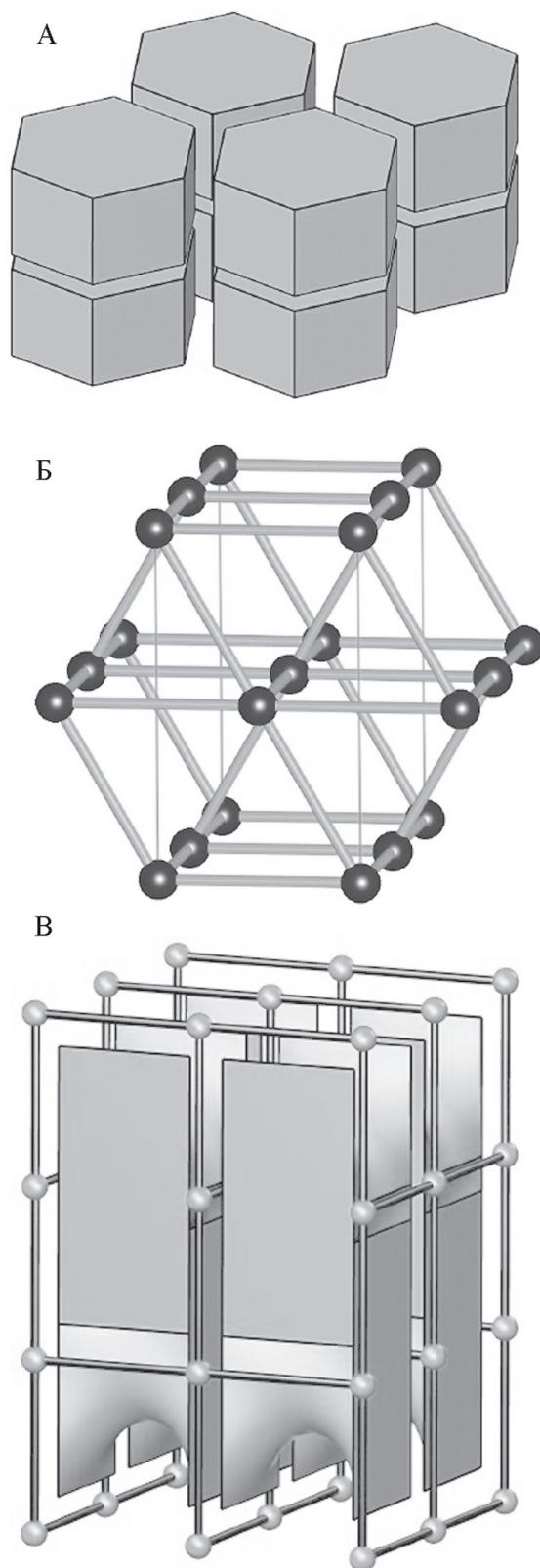


Рис. 3. Топологические типы **bnn** (А), **sxb** (Б) и **cds** (В) в RCSR

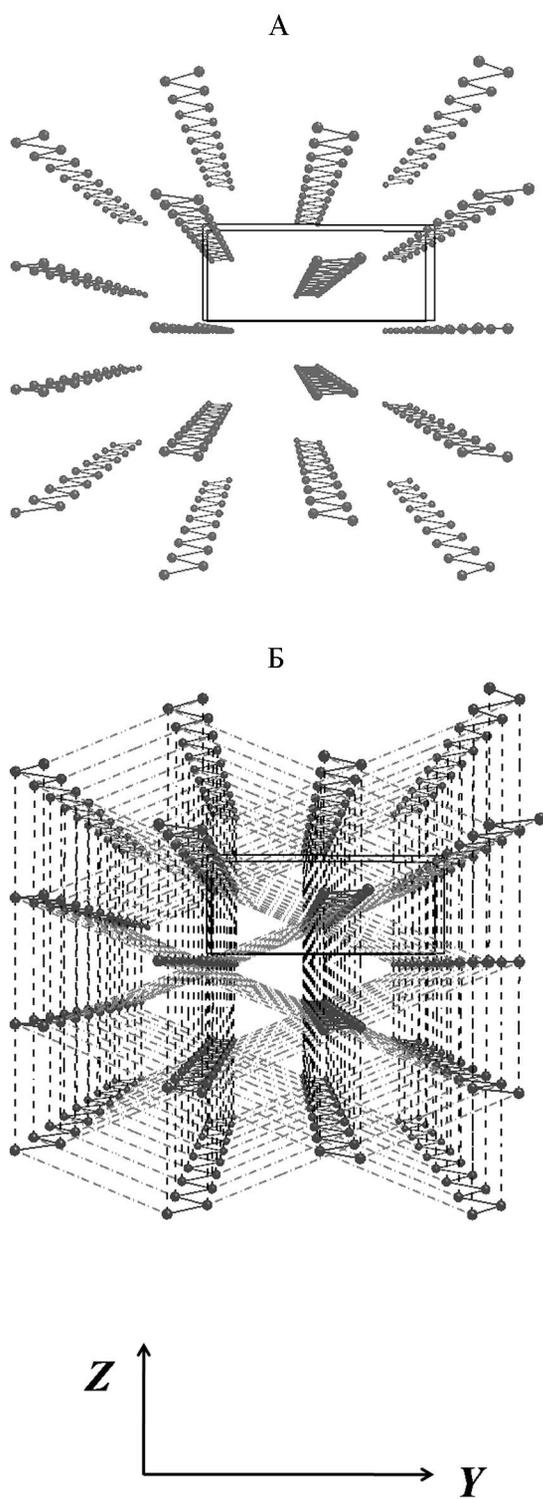


Рис. 4. Общий вид кристаллической структуры QIMROW (показаны только центры масс молекул), вид вдоль X : молекулярные цепи $ptg2$ (А) и их соединение за счет контактов, соответствующих трансляции вдоль Z (пунктирные линии) и частной операции переноса (штрихпунктирные линии) (Б)

быточным, потому что пятый контакт был добавлен в сеть не по необходимости, а лишь для сохранения одинаковых степеней вершин. В большинстве случаев у молекулярных кристаллов набор опорных контактов также не является избыточным, а наоборот является наименьшим из возможных [29].

Фактор-граф критической сети QIMROW приведен на рис. 5, Б. Петли, символизирующие контакты молекул вдоль вектора \mathbf{c} , не обязательны для сохранения связности фактор-графа, но обязательны для периодичности сети в трех измерениях, так как оставшиеся ребра фактор-графа из-за разметки с нулем на третьей позиции образуют только двумерный базис. Более подробно с анализом фактор-графов можно ознакомиться в [30]. По какой же причине частная операция симметрии не стала операцией симметрии для всего кристалла? Если бы соответствующий контакт молекул повторился в том же направлении вектора переноса, была бы сгенерирована пространственная группа $Ama2$ с $\mathbf{b}' = \mathbf{b}$, $\mathbf{c}' \approx \mathbf{c}/2$, однако в этом случае молекулы, отстоящие друг от друга на трансляцию по Z , просто пересеклись бы. Следовательно, нормальный молекулярный агломерат в этом случае исключен. Возникает возмущение структуры, которое и приводит к появлению двух симметрически независимых молекул.

С точки зрения теории OD-структур, мы имеем дело с одним из MDO-политипов, который можно описать группоидом [9] следующего вида (нестандартная установка без переывбора координатных направлений):

$$P \quad m \quad (a) \quad 2 \\ \{n_{2,r} \quad (n_{r,s-1}) \quad 2_r\},$$

где в круглых скобках указан элемент, расположенный по направлению укладки слоев; $n_{2,r}$, $n_{r,s-1}$, 2_r – частные операции симметрии по соответствующим координатным направлениям; трансляционная компонента $\mathbf{t}(s, 1, r) = s\mathbf{a} + \mathbf{b}_0 + r\mathbf{c}$, $\mathbf{b}_0 = \mathbf{b}/2$ – вектор параллельного переноса слоев друг в друга (в данной структуре $s = 0,5$, $r \approx 0,25$). Более точное значение $r = |z(\text{центр масс I}) - z(\text{центр масс II})| = 0,266$. Операция $n_{2,r}$ в данном случае соответствует скользящему отражению с диагональным сдвигом на вектор $\sim \mathbf{b}/2 + \mathbf{c}/4$ в плоскости, совпадающей с m . В группе $Ama2$ такая операция становится не частной, а общей для всей структуры (плоскости m и n совпадают, рис. 6).

Для количественной оценки энергетического выигрыша у бисистемного кристалла

по сравнению с невозмущенной структурой класса $Ama2$, $Z = 4(m)$ были сгенерированы две структурные модификации на основе молекулы I (модификация 1) и молекулы II (модификация 2) с тем же кристаллографическим базисом. Сравнение проводили, основываясь не только на значениях U , но и на величине телесных углов Ω , а также площади контакта S на соответствующей поверхности Хиршфельда (табл. 1).

По величине U контакт, отвечающий в модификациях 1 и 2 общей операции симметрии n , остается на третьем месте, но сильно уступает контакту вдоль Z , проигрывая 5–6 вместо ~ 1 кДж/моль в структуре QIMROW. Общая энергия кристалла увеличивается на 5–8 кДж/моль в зависимости от сорта исходной молекулы (табл. 1) и это увеличение обусловлено, в первую очередь, ослаблением вышеупомянутого контакта. В структуре QIMROW все четыре гипертрансляционных контакта, лежащих в одной плоскости m , симметрически уникальны (рис. 7, А), и лишь один из них с энергией $-11,4$ кДж/моль входит в сеть опорных контактов. В структурах 1 и 2 эти контакты становятся по-настоящему трансляционными и попарно эквивалентными (рис. 7, Б, В), что в конечном счете приводит к энергетическому проигрышу.

Поверхности Хиршфельда молекул 1 и 2 имеют практически одинаковую площадь поверхности $S_{\text{общ.}} = 290 \text{ \AA}^2$, тогда как в структуре QIMROW у молекулы II $S_{\text{общ.}}$ почти на 5 \AA^2 больше, чем у молекулы I. Обобщение, сделанное в [31], о том что площадь коротких контактов между неэквивалентными молекулами составляет в среднем больше половины (58%) от общей поверхности молекул, в структуре QIMROW не подтверждается. Общая площадь поверхности Хиршфельда, приходящаяся даже только на первые два по силе контакта в моносистемном молекулярном слое, параллельном XZ , составляет $170,2 \text{ \AA}^2$ (59% $S_{\text{общ.}}$) для молекулы I и $170,8$ (58% $S_{\text{общ.}}$) для молекулы II, таким образом, на контакты между I и II приходится меньшая часть $S_{\text{общ.}}$. В значительной степени это объясняется тем, что в данной структуре, как уже было сказано, $\text{МКЧ}_{12} < \text{МКЧ}_{11}$. Общий вид поверхностей Хиршфельда для I и II имеет существенные различия вблизи атома хлора и *трет*-бутильной группы (рис. 8).

Атом хлора молекулы I задействован в слегка укороченном взаимодействии $\text{Cl1} \dots \text{H14}$ $2,82 \text{ \AA}$, что на $0,13 \text{ \AA}$ меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов по Bondi [32]. Этот межатомный контакт

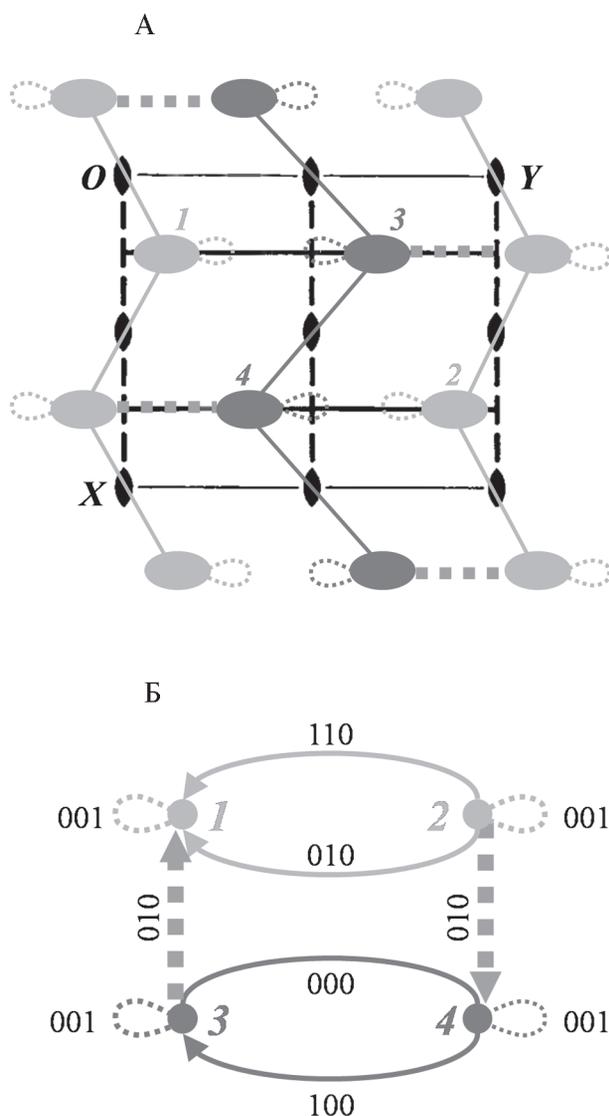


Рис. 5. Опорные контакты на схема структурного класса $Pma2$, $Z = 4(m, m)$ (А) и фактор-граф критической сети bnn (Б) в структуре QIMROW. Симметрически независимые молекулы показаны разным цветом, симметрически независимые контакты – линиями разного цвета и/или типа

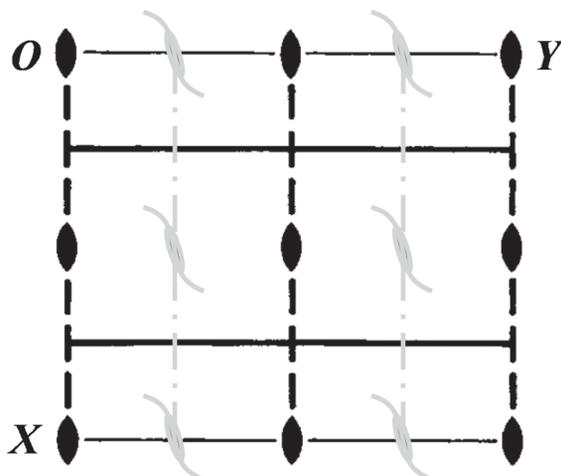


Рис. 6. Достройка группы $Pma2$ до $Ama2$ без изменения базисных векторов

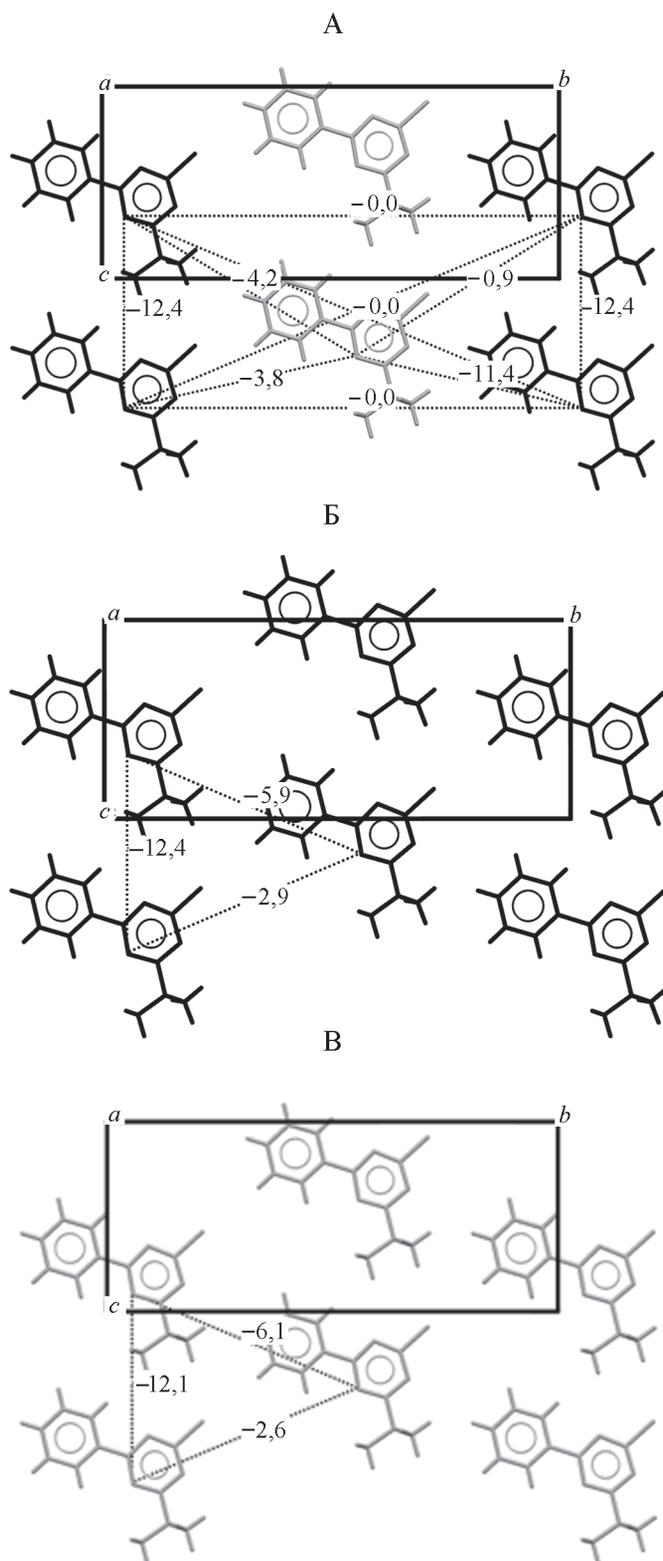


Рис. 7. Молекулы, лежащие в одной плоскости *t* в структуре QIMROW (А) и модификациях 1 (Б) и 2 (В). Симметрически независимые молекулы показаны черным и серым цветом, числа показывают значения *U* (кДж/моль)

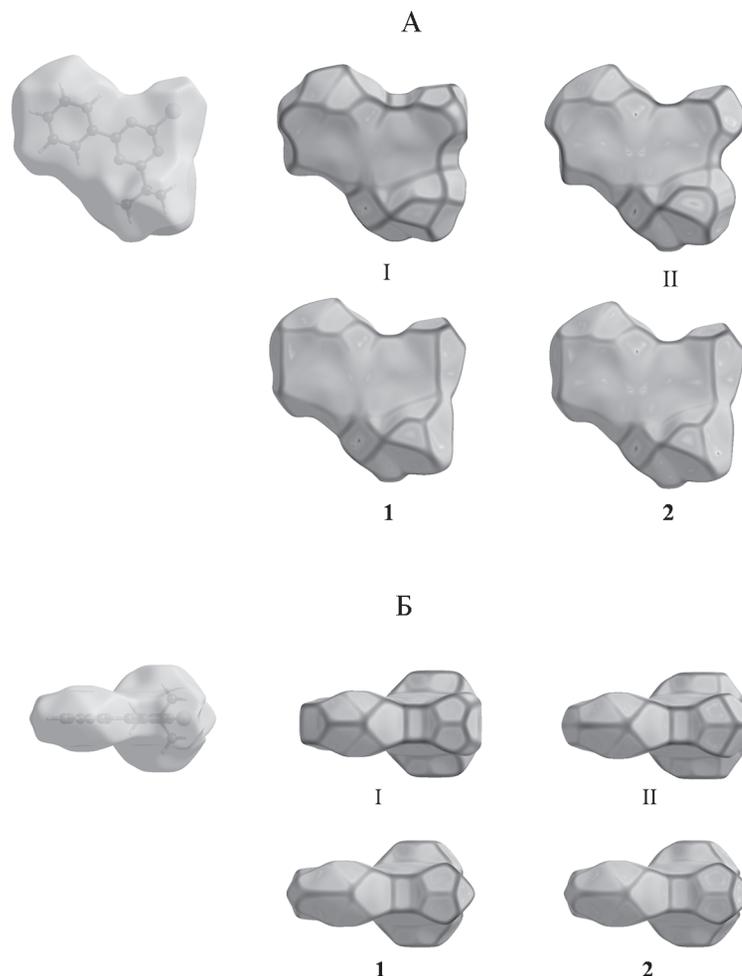


Рис. 8. Поверхности Хиршфельда, раскрашенные в соответствии со значениями искривленности S , у молекул в структурах QIMROW, **1** и **2**; проекции вдоль X (А) и Z (Б)

является частью межмолекулярного взаимодействия, показанного на рис. 7, А, с суммарной энергией $-3,8$ кДж/моль. Около 12% площади поверхности Хиршфельда молекул приходится на межатомные контакты $Cl...X$ для атомов Cl , находящихся внутри поверхности (табл. 2), но между ними есть тонкие различия. У молекулы **I** около 0,1% $S_{общ.}$ отвечает контактам $Cl...N$, а контакты $Cl...Cl$ отсутствуют, а у молекулы **II**, наоборот, около 0,1% $S_{общ.}$ отвечает контактам $Cl...Cl$, а контакты $Cl...N$ отсутствуют. В модификациях **1** и **2** отсутствуют и контакты $Cl...N$, и контакты $Cl...Cl$, зато доля $S_{общ.}$, отвечающая $Cl...C$, остается такой же, как у **I** и **II**. Различия в координации *трет*-бутильной группы, которые отчетливо видны на рис. 8, А, обусловлены отчасти неэквивалентными взаимодействиями в общей для **I** и **II** плоскости m , отчасти взаимо-

действиями вдоль ближайших гиперосей 2_r , по обе стороны от m , и (в меньшей степени) разными контактами внутри молекулярных цепей через трансляцию по X . Впрочем, разупорядоченность некоторых атомов H *трет*-бутильной группы в исходном структурном файле несколько снижает надежность подобного рассуждения.

Моносистемные кристаллы **1** и **2** имеют МКЧ = 18 и описываются 18-координированной сетью молекулярных касаний с точечным символом $3^{63}.4^{81}.5^9$ и топологической плотностью $TD_{10} = 6841$. Если из каждой сети удалить пару эквивалентных контактов, у которых $\Omega < 1\%$ (0,9% в **1** и 0,7% в **2**), то получится 16-координированная сеть с точечным символом $3^{45}.4^{63}.5^{12}$ и топологической плотностью $TD_{10} = 6821$; 18-координированная сеть

Т а б л и ц а 1

Три первых межмолекулярных контакта по значению Ω (%) в структуре QIMROW и ее структурных модификациях 1 и 2

QIMROW	Молекула I			Молекула II		
Номер контакта	1	2	3	1	2	3
Операция	2 (0 0 z)	$n_{2,r}$	c	2 (1/2 1/2 z)	$n_{2,r}$	c
Кратность	2	1	2	2	1	2
$d, \text{Å}$	3,94	10,63	8,87	4,12	10,63	8,87
$\Omega, \%$	20,7	8,0	6,5	19,5	8,2	6,7
$\langle S \rangle, \text{Å}^2$	64,3	17,5	20,8	64,9	20,4	20,5
$-U, \text{кДж/моль}$	68,5	11,4	12,4	66,4	11,4	12,1
$S_{\text{общ}}, \text{Å}^2$	288,3			292,9		
$-U_{\text{общ}}, \text{кДж/моль}$	134,2			131,8		
Модификации	1			2		
Номер контакта	1	2	3	1	2	3
Операция	2 (0 0 z)	c	b/2 + c/2	2 (1/2 1/2 z)	c	b/2 + c/2
Кратность	2	2	2	2	2	2
$d, \text{Å}$	3,94	8,87	11,46	4,12	8,87	11,46
$\Omega, \%$	20,8	6,6	6,1	20,1	6,4	6,2
$\langle S \rangle, \text{Å}^2$	63,5	21,1	16,6	61,4	21,3	15,4
$-U, \text{кДж/моль}$	68,5	12,4	6,8	66,4	12,1	6,1
$S_{\text{общ}}, \text{Å}^2$	290,5			290,0		
$-U_{\text{общ}}, \text{кДж/моль}$	129,4			123,8		

О б о з н а ч е н и я: d – расстояние между геометрическими центрами молекул, $\langle S \rangle$ – средняя площадь участка поверхности Хиршфельда для симметрически эквивалентных контактов.

Т а б л и ц а 2

Доля $S_{\text{общ}}$ (%), приходящаяся на межатомные контакты Cl...X (Cl внутри, X снаружи поверхности Хиршфельда)

Контакт	I	II	1	2
Cl...X	12,5	12,3	12,2	11,9
Cl...H	11,8	12,0	11,6	11,7
Cl...C	0,6	0,2	0,6	0,2
Cl...N	0,1	0	0	0
Cl...Cl	0	0,1	0	0

Т а б л и ц а 3

Топологические типы моносистемных углеводородов при МКЧ = 14 [33] и 14Т319 в порядке увеличения TD₁₀

Топологический тип	Точечный символ	Координационная сфера					TD ₁₀
		1	2	3	4	5	
bcu-x	$3^{36}.4^{48}.5^7$	14	50	110	194	302	4641
gpu-x	$3^{36}.4^{46}.5^9$	14	52	114	202	314	4831
tcg-x	$3^{36}.4^{46}.5^9$	14	52	116	204	318	4893
14Т34	$3^{33}.4^{51}.5^7$	14	53	117	208	324	4996
14Т6	$3^{36}.4^{45}.5^{10}$	14	53	120	213	335	5138
14Тnew	$3^{34}.4^{47}.5^{10}$	14	54	122	216	338	5201
14Т65	$3^{33}.4^{51}.5^7$	14	54	122	218	342	5301
14Т3	$3^{36}.4^{44}.5^{11}$	14	54	124	222	348	5373
14Т8	$3^{36}.4^{44}.5^{11}$	14	54	126	226	354	5475
14Т319	$3^{30}.4^{50}.5^{11}$	14	58	130	232	362	5581

и 16-координированная сеть по базам данных не классифицируются. Если пренебречь еще и контактами, у которых Ω не превышает 2% (1,9% в **1** и 2,0% в **2**), то остается 14-координированная сеть с редкой топологией **14Т319**. В CSD известны 98 структур этого типа [22]. Топологическая плотность в этом случае TD₁₀ = 5581, что выше, чем у всех 14-координированных сетей, встреченных ранее в кристаллических структурах углеводородов [33] (табл. 3).

Критическая сеть **1** и **2** относится к типу **sxb** (рис. 3, Б). Среди кристаллических углеводородов, относящихся к одному из шести классов «супергигантов» в выборке 1754 структур [19] обнаружили только 3 критических сети **sxb** (0,17%) у структур с рефкодами АСАМАТ, ТВЗНСЕ и ОЗУЖУQ, причем все они относились к классу $P2_1/c$, $Z = 4(1)$, и во всех трех случаях один из опорных контактов был избыточным. Среди 4249 молекулярных кристаллов класса $P2_1/c$, $Z = 4(1)$ [29] обнаружили 10 критических сетей **sxb** (0,24%), в которых один контакт также избыточен. Причина этого повторяющегося совпадения закономерна и заключается в следующем. Наиболее симметричное вложение сети **sxb** в E^3 1,3-транзитивно, а его вершины относятся к структурному классу $Cscm$, $Z = 4(2/m)$ [21]. В соответствии с (1), поскольку $|U_{SG}| = 4$ [13], а $|U_{PG}| = 2$, то $KKЧ' = 2$. Так что, имея 3 симметрически различных ребра, сеть **sxb** из-

быточна даже в своей наивысшей симметрии и не может соответствовать критическим сетям, в которых нет избыточных контактов, т.е. у которых $КГКЧ' = KKЧ'$. Совсем недавно топология **sxb** была обнаружена у металлоорганического каркаса $[Mg_3(btdc)_3(dmf)_4]$, который получается из каркаса $[Mg_3(btdc)_3(dmf)_4] \cdot DMF$ топологии **pcu** в результате топотактического превращения при нагревании [34]. Переход к заведомо избыточному каркасу указывает на явное усложнение структуры, и в причинах этого еще предстоит разобраться в рамках структурной топочимии [35].

Известно, что кристаллографические и некристаллографические структуры в E^3 могут генерироваться прототипными структурами в пространствах более высокой размерности, например, политопом $\{240\}$ в E^4 [36,37]. Цикломатическое число сети **sxb** равно 5, таким образом, она является минимальной сетью [38] в E^5 .

В структурах **1** и **2** избыточный контакт соединяет молекулы, симметрически связанные вектором **c** (табл. 1), и имеет кратность 2. При наличии плоскости *m* для генерирования сети достаточно контактов вокруг поворотной оси 2 и вдоль плоскости *n*, совпадающей с *m*. Действительно, так как для группы *Ama2* $|U_{SG}| = 3$ [13], то в классе *Ama2*, $Z = 4(1)$, согласно формуле (1), $KKЧ' = 2$. При $КГКЧ' = KKЧ'$ сеть приобретает

топологический тип **cds** (рис. 3, В), относящийся, так же как **pcu**, к минимальным сетям в E^3 .

Заключение

Таким образом, в кристаллической структуре 2-(*трет*-бутил)-4-хлоро-6-фенил-1,3,5-триамина симметрически независимые молекулы связаны частными операциями симметрии (РО), одна из которых отвечает межмолекулярному контакту с энергией $-11,4$ кДж/моль. Этот контакт входит в критическую сеть топологии

bnn, в которой, вопреки статистически достоверной тенденции, $КГКЧ_{12} < КГКЧ_{11}$. Характер структуры цепочечный, РО связывают цепи друг с другом и более выигрышны для энергии кристалла, чем соответствующие общие (для всего кристалла) операции симметрии в сгенерированных структурных модификациях **1** и **2**. Критическая сеть **1** и **2** имеет редкую топологию **sxb** и содержит один избыточный контакт, а МКЧ увеличивается на единицу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Song X., Tang Z., Zuo Z., Duan J. // Zeitschrift für Krist. 2018. Vol. 233. P. 779–781.
2. Hahn Th. (ed.) International Tables for Crystallography. Volume A. Space-group symmetry. Dordrecht: Springer, 2005.
3. Urusov V.S., Nadezhina T.N. // J. Struct. Chem. 2009. Vol. 50. P. 22–37.
4. CSD Space Group Statistics – Space Group Frequency Ordering 2021 [Electronic resource]. URL: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/support-and-resources/ccdcresources>
5. Pidcock E., Motherwell W.D.S., Cole J.C. // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 2003. Vol. 59. P. 634–640.
6. Brock C.P. // Acta Crystallogr. Sect. B. 2016. Vol. 72. P. 807–821.
7. Zorkii P.M., Obodovskaya A.E., Panina N.G. // Cryst. Rep. 2003. Vol. 48. P. 351–354.
8. Zorky P.M. // J. Mol. Struct. 1996. Vol. 374. P. 9–28.
9. Ferraris G., Makovicky E., Merlino S. Oxford University Press, 2008.
10. Fichtner K. // Comput. Math. with Appl. 1988. Vol. 16. P. 469–477.
11. Obodovskaya A.E., Banaru A.M. // Struct. Chem. 2007. Vol. 18. P. 471–475.
12. Zefirov Y. V., Zorky P.M. // Russ. Chem. Rev. 1995. Vol. 64. P. 415–428.
13. Lord E.A., Banaru A.M. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2012. Vol. 67. P. 50–58.
14. Banaru A.M., Shiroky V.R. // Cryst. Rep. 2019. Vol. 64. P. 201–204.
15. Banaru A.M. // Cryst. Rep. 2018. Vol. 63. P. 1077–1081.
16. Банару А.М., Широкий В.Р., Банару Д.А. // Кристаллография. 2021. Т. 66. P. 869–876.
17. Blatov V.A. // Crystallogr. Rev. 2004. Vol. 10. P. 249–318.
18. Гридин Д.М., Банару А.М. // Журнал структурной химии. 2020. Т. 61. P. 784–798.
19. Banaru A.M., Banaru D.A. // J. Struct. Chem. 2020. Vol. 61. P. 1485–1502.
20. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // Cryst. Growth Des. 2014. Vol. 14. P. 3576–3586.
21. O’Keeffe M., Peskov M.A., Ramsden S.J., Yaghi O.M. // Acc. Chem. Res. 2008. Vol. 41. P. 1782–1789.
22. The Samara Topological Data Center. TopCryst [Electronic resource]. URL: <https://topcryst.com/>.
23. Blatov V.A., O’Keeffe M., Proserpio D.M. // CrystEngComm. 2010. Vol. 12. P. 44–48.
24. Filippini G., Gavezzotti A. // Acta Crystallogr. Sect. B. 1993. Vol. 49. P. 868–880.
25. McKinnon J.J., Mitchell A.S., Spackman M.A. // Chem. – A Eur. J. 1998. Vol. 4. P. 2136–2141.
26. Mckinnon J.J., Mark A., Anthony S. // Acta Crystallogr. Sect. B. 2004. Vol. 60. P. 627–668.
27. Aroyo M.I., Perez-Mato J.M., Orobengoa D., et al. // Bulg. Chem. Commun. 2011. Vol. 43. P. 183–197.
28. Banaru A.M., Gridin D.M. // J. Struct. Chem. 2019. Vol. 60. P. 1885–1895.
29. Banaru A.M., Aksenov S.M., Banaru D.A. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2021. Vol. 78. P. 325–333.
30. Eon J.-G. // Acta Crystallogr. Sect. A. 2016. Vol. 72. P. 268–293.
31. Taylor R., Cole J.C., Groom C.R. // Cryst. Growth Des. 2016. Vol. 16. P. 2988–3001.
32. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. Vol. 68. P. 441–451.
33. Gridin D.M., Banaru A.M. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2020. Vol. 75. P. 354–367.
34. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G., et al. // CrystEngComm. 2020. Vol. 22. P. 6295–6301.
35. Шабловский Я.О. // Him. Fiz. Technol. Poverhni. 2020. Vol. 11. P. 330–346.
36. Talis A.L., Rabinovich A.L. // Crystallogr. Reports. 2020. Vol. 65. P. 687–696.
37. Talis A.L., Rabinovich A.L. // Crystallogr. Reports. 2021. Vol. 66. P. 367–376.
38. Beukemann A., Klee W.E. // Zeitschrift für Krist. 1992. Vol. 201. P. 37–51.

Информация об авторах

Банару Александр Михайлович – доцент кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (banaru@phys.chem.msu.ru);

Банару Дарья Александровна – мл. науч. сотр. ГЕОХИ РАН (daria.a.banaru@gmail.com);

Аксенов Сергей Михайлович – ст. науч. сотр. Кольского научного центра РАН, канд. геол.-мин. наук (aks.crys@gmail.com)

Вклад авторов

Банару А.М. разрабатывал теоретическую модель и методику расчета, Банару Д.А. проводила расчеты, Аксенов С.М. и Банару А.М. обсуждали полученные результаты, Аксенов С.М. осуществлял общее руководство работой.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 16.09.2021;
одобрена после рецензирования 12.12.2021;
принята к публикации 14.02.2022.