

УДК 548.31

КРИТИЧЕСКИЙ КОНТАКТ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

А.М. Банару*, Д.М. Гридин

(Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии; *e-mail: banaru@phys.chem.msu.ru)

Введены понятия критического контакта и критического энергетического координационного числа (КЭКЧ) в молекулярном кристалле. Обсуждаются признаки критического контакта на диаграмме энергий межмолекулярного взаимодействия. Проведен расчет молекулярных и критических КЧ в серии кристаллических структур гомомолекулярных моносистемных алифатических α,ω -диолов.

Ключевые слова: межмолекулярный контакт, молекулярное координационное число, энергия межмолекулярного взаимодействия.

А.И. Китайгородский, развивая теорию плотной упаковки молекул, ввел представление о молекулярном координационном числе (МКЧ) и определил его как «число молекул, имеющих хотя бы одно касание с рассматриваемой» [1, с. 85]. По некоторым оценкам, в органических кристаллах МКЧ чаще всего принимает значение 12 [1] или 14 [2]. Для выбора «касающихся» молекул существенное значение имеют положения атомов водорода и величины используемых ван-дер-ваальсовых радиусов: и те, и другие рассчитываются с весьма ограниченной точностью. При этом даже в одном кристалле межмолекулярные расстояния между двумя атомами одного элемента могут колебаться в пределах 5% [1, с. 16], поэтому опытные значения межмолекулярных расстояний также могут отклоняться от сумм ван-дер-ваальсовых радиусов. Разные значения радиусов могут приводить к различным координационным числам.

Альтернативный метод определения МКЧ в органических кристаллах был предложен В.А. Блатовым с соавт. (см. [3] и ссылки в ней), где МКЧ приравнялось к числу граней сглаженного (*smoothed*) молекулярного полиэдра Вороного–Дирихле (ПВД). Сглаженный ПВД представляет собой объединение ПВД, построенных отдельно для каждого атома, причем грани, отвечающие одной паре взаимодействующих молекул, считаются одной гранью. Силу межмолекулярного взаимодействия оценивали через телесные углы Ω , соответствующие граням сглаженного ПВД [3]:

$$\Omega = (\sum \Omega_i / \Omega_{\Sigma}) 100\%,$$

где Ω_i – телесный угол для i -го межатомного контакта исходной молекулы и соседней с ней, Ω_{Σ} –

сумма телесных углов для всех межатомных контактов исходной молекулы с ее окружением. Такой расчет абсолютно независим от системы ван-дер-ваальсовых радиусов, вернее, радиусы нужны только для того, чтобы отличить невалентные контакты от валентных связей. Наименее сильными контактами ($\Omega < 1\%$) для расчета МКЧ можно пренебрегать. В результате статистического анализа более 33,5 тыс. моносистемных органических кристаллов было показано, что МКЧ = 14 значительно преобладает над другими значениями [3].

В молекулярных кристаллах, в отличие от многих немолекулярных, для характеристики координации наряду со значением МКЧ очень важна энергия межмолекулярного взаимодействия, поскольку значения энергии разных «касаний» могут различаться в десятки раз. В работе [4] подчеркивалось, что «важно выделить молекулы, наиболее сильно взаимодействующие с исходной (рассматриваемой) молекулой», но энергетический подход к МКЧ впоследствии так и не был полностью сформулирован этими авторами. В [5] предположили, что следует анализировать разрывы в последовательности вкладов энергии межмолекулярных контактов в энергию кристалла, а спустя много лет эта идея была реализована для серии кристаллических структур α,ω -диолов [6]. В этой работе в расчет энергетического координационного числа (ЭКЧ) были включены межмолекулярные контакты, у которых разница в энергии по сравнению с самым сильным контактом не превышала примерно 3%. С учетом симметрической эквивалентности некоторых контактов значение ЭКЧ в этой серии структур оказалось равным 1, 2, 4 или 8.

В работе [7] было введено понятие критического координационного числа (ККЧ) как наименьшего числа симметрически уникальных

межмолекулярных контактов, достаточного для формирования кристалла. Там же было показано, что у гомомолекулярного моносистемного кристалла, в котором молекулы занимают общую орбиту ($Z' = 1$), ККЧ совпадает с мощностью минимального набора генераторов пространственной группы, и последняя может принимать значения от 2 до 6 включительно. Однако в общем случае ККЧ не ограничено этим интервалом значений. В [8] приведены примеры кристаллических структур, в которых ККЧ = 1, т.е. весь кристалл может быть сгенерирован повторением одного уникального контакта. Яркими примерами таких структур являются относящиеся к структурному классу $Fdd2$, $Z = 8(2)$ диметилсульфат (код CSD VEGNAX01), сформированный эквивалентными взаимодействиями $Me...O=S$ ($H...O$ 2,4 Å), дихлорфторметан (SOPYUR) с каркасом коротких взаимодействий $Cl...F$ 3,1 Å и другие. Впрочем, далеко не всегда самые сильные взаимодействия отвечают набору генераторов пространственной группы. В серии структур замещенных пролинов [9] среди самых сильных часто оказывался контакт, не входящий ни в один минимальный набор генераторов пространственной группы.

С точки зрения кристаллографической геометрии кристалл представляет собой правильную (r, R) -систему (Делоне) [10]. Система точек называется (r, R) -системой, или системой Делоне, если r -окрестность каждой точки системы не содержит других точек системы, а R -окрестность каждой точки пространства содержит, по крайней мере, одну точку системы. Системы Делоне чаще всего рассматриваются кристаллографами в евклидовых двух- и трехмерном пространствах, хотя кристаллы способны существовать и в других пространствах постоянной кривизны (сферическом и гиперболическом) [11]. Локальный порядок системы Делоне может повлечь глобальный порядок, если точки системы одинаково окружены в сфере некоторого радиуса, зависящего от R . Так, для двумерной системы этот радиус равен $4R$ [12], для трехмерной системы его нижняя граница составляет $6R$, а верхняя – $10R$ [13]. Однако если система Делоне локально антиподальна (центросимметрична), то эта граница уменьшается до $2R$ [14].

Характеристика системы Делоне взаимосвязана с размером ПВД. Помимо сглаженного ПВД существует его другая разновидность, которая строится путем соединения центров масс или геометрических центров ближайших молекул: R – расстояние от центра молекулы до самой удаленной

вершины такого ПВД, r – удвоенное расстояние до ближайшей грани. Реальные межмолекулярные взаимодействия в этом построении не учитываются, однако такой ПВД в полной мере отражает глобальный порядок кристалла. Известно, что R/r лежит в интервале от 0,648 (у кубооктаэдрического ПВД ОЦК-решетки) до 1,5 (у тетраэдра) [15]. Объем ПВД равен объему некоторого шара:

$$V_{\text{ПВД}} = 4/3\pi(R')^3,$$

причем

$$r/2 \leq R' \leq R.$$

Множественно разбитый ПВД разбивает все пространство кристалла без остатка, при этом его объем связан с размером элементарной ячейки и числом молекул в ней:

$$V_{\text{ПВД}} = V_{\text{мол.}} = V_{\text{эл. яч.}}/Z.$$

Тогда $R \leq 1,5r \leq 1,5(3V_{\text{мол.}}/4\pi)^{1/3}$, что дает верхнюю оценку R по рентгенодифракционным данным. С помощью программы TOPOS [16] можно рассчитать точное значение R .

Методика расчета

Совершенно очевидно, что при расчете МКЧ в молекулярном кристалле нужно рассматривать хотя бы столько контактов исходной молекулы, сколько необходимо для генерирования всего пространственного расположения молекул в данном кристалле. С учетом вышесказанного мы предприняли попытку соединить понятия ЭКЧ и ККЧ и получить новое координационное число молекулы, которое характеризовало бы как ее энергетический аспект (наиболее сильные контакты), так и геометрический (контакты, требуемые для формирования кристалла).

О п р е д е л е н и е 1. Пусть некоторая молекула в кристалле окружена молекулами, обозначенными $1, 2, \dots, n$ и имеющими с ней потенциальную энергию взаимодействия, равную $U_1, U_2, U_3, \dots, U_n$, причем $|U_1| > |U_2| > |U_3| > \dots > |U_n|$ (неравенство строгое: одному номеру может соответствовать несколько молекул). Тогда для любого значения n найдется такое неравенство $1 \leq k \leq n$, что если каждую молекулу, симметрически эквивалентную исходной, аналогично окружить молекулами с энергией взаимодействия $U_1, U_2, U_3, \dots, U_{k-1}$, то в полученном молекулярном ансамбле будет отсутствовать часть молекул данного кристалла. Контакт исходной 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 *крити-*

ческим энергетическим координационным числом исходной молекулы без учета симметрически эквивалентных контактов, или просто критическим энергетическим координационным числом (КЭКЧ). Проще говоря, если межмолекулярные контакты расположить в порядке убывания энергии, то среди них найдется такой, который отвечает последнему генератору пространственной группы кристалла. Если мысленно обнулить энергию этого и других, еще менее прочных контактов, то кристалл с заданной группой симметрии не сформируется. Оставшиеся контакты могут объединять лишь частичную совокупность молекул данного кристалла (каркас, слой, лента, цепь, олигомер).

Далее в тексте, если не оговорено отдельно, термин КЭКЧ употребляется согласно определению 1. КЭКЧ – наименьшее число межмолекулярных контактов среди наиболее сильных, которых достаточно для формирования кристалла. КЭКЧ отвечает порядковому номеру критического контакта в ряду контактов, перечисленных в порядке строгого убывания энергии межмолекулярного взаимодействия. Очевидно, что $\text{КЭКЧ} \geq \text{ККЧ}$, при этом ЭКЧ теоретически может быть как больше, так и меньше КЭКЧ.

О п р е д е л е н и е 2. Пусть некоторая молекула в кристалле окружена молекулами, обозначенными 1, 2, ..., n и имеющими с ней потенциальную энергию взаимодействия, равную $U_1, U_2, U_3, \dots, U_n$, причем $|U_1| \geq |U_2| \geq |U_3| \geq \dots \geq |U_n|$ (неравенство нестрогое: одному номеру соответствует одна молекула). Пусть $U_{\text{крит.}}$ – энергия критического контакта исходной молекулы. Тогда порядковый номер k , для которого $|U_k| = |U_{\text{крит.}}|$, называется *критическим энергетическим координационным числом* исходной молекулы с учетом симметрически эквивалентных контактов.

Серия структур α, ω -диолов, проанализированная в [6], чрезвычайно удобна для оценки КЭКЧ. Во-первых, эти структуры химически родственны; во-вторых, они гомомолекулярны и моносистемны; в-третьих, межмолекулярные взаимодействия в них достаточно разнообразны (есть Н-связи). Из 33 структур указанной серии в настоящей работе мы проанализировали 28, исключив одинаковые структуры с большим R -фактором, поскольку для анализа КЧ небольшие отличия в геометрических параметрах не существенны.

Расчет энергии межмолекулярного взаимодействия и энергии кристалла проводили по стандартной методике в атом-атомном приближении с использованием потенциала 6-ехр с параметрами

Гавецотти–Филиппини [17]. Авторы этой 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 С–Н...О и С–Н...N, но даже для довольно сильных Н-связей О–Н...О, N–Н...О и N–Н...N (см. [17] и ссылки в ней), что сильно упрощает традиционный расчет.

Визуальную оценку МКЧ проводили с помощью CSD-утилиты Molecular Shell [18], позволяющей визуализировать молекулярную координационную оболочку в заданном интервале расстояний либо от исходной молекулы, либо от ее фрагмента. В качестве критерия включения соседней молекулы в расчет МКЧ мы использовали величину отклонения межатомных расстояний от суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (ΣR_{vdw}) по Бонди [19]. Нижней границей допустимого интервала межатомных расстояний считали ($\Sigma R_{\text{vdw}} - 1,0 \text{ \AA}$), чтобы не упустить из вида укороченные взаимодействия, в особенности Н-связи. Верхнюю границу определяли для каждой кристаллической структуры индивидуально: к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов прибавляли инкремент расстояния с шагом в $0,1 \text{ \AA}$, т.е. ($\Sigma R_{\text{vdw}} + \delta$), $\delta = 0; 0,1; 0,2; \dots \text{ \AA}$. Методом проб и ошибок мы выяснили, что если координационная сфера не увеличивается для трех значений δ подряд, то она не увеличивается и для следующих значений, пока на существенно большем расстоянии не будет достигнута новая координационная сфера.

В целях более подробного анализа локального окружения у каждой из проанализированных структур в программе TOPOS [16] строили молекулярные ПВД. Для корректного сопоставления длин межмолекулярных контактов в двух системах расчета (через потенциалы 6-ехр и через телесные углы Ω) молекулярный ПВД строили вокруг геометрического центра молекулы. В то же время для расчета R молекулярный ПВД строили вокруг центра масс. Из-за сильной несферичности молекулы кратчайшие расстояния до центров соседних молекул могут не соответствовать реальным межмолекулярным контактам, что характерно для более протяженных диолов. Поэтому при расчете МКЧ расстояния до граней ПВД обязательно сравнивали с расстояниями между центрами молекул, согласно матрице смежности, и в случае расхождений приоритет отдавался последней.

Результаты и обсуждение

Каждый структурный класс характеризуется своим значением ККЧ. У пространственной

Т а б л и ц а 1

Координационные числа и молекулярные ПВД в кристаллических структурах α,ω -диолов (CSD ver.5.36+3updates); $i = \text{КЭЖЧ}$ – порядковый номер критического контакта

$n(C)$	Код CSD	ЭЖЧ [5]	КЖЧ [2]	$i = \text{КЭЖЧ}$	КЭЖЧ ¹	МКЧ ²	МКЧ ³	ПВД
Класс $P2_12_12_1, Z = 4(1)$								
2	NOZKES02	2	2	2	4	14	14	4^66^8
5	QATTOU	2	2	3	4	12	12+2	$3^24^25^46^47^2$
7	QATVAI	2	2	3	6	12	12+2	$3^24^25^46^47^2$
9	WESTET	2	2	3	6	12	10+2	$3^35^56^27^2$
11	HIYNAY	2	2	3	6	12	10+4	$4^45^46^6$
13	TIQHAC	2	2	4	8	12	14	4^66^8
15	MATLIC	2	2	4	8	12	14	4^66^8
17	QIMCUK	2	2	4	8	12	14	4^66^8
19	ICAHID	2	2	4	8	12	14	$4^35^66^3$
21	XAYHOU	2	2	4	8	12	14	$4^45^46^6$
23	QURRUQ	2	2	4	8	12	12	$4^35^66^3$
Класс $C2/c, Z = 4(\bar{1})$								
20	RIWTAT	2+2	2	4	10	12	12	4^86^4
22	RIWTEX	2+2	2	4	10	12	12	4^86^4
24	RIWTIB	2+2	2	4	10	12	12	4^86^4
Класс $P2_1/c(a, n), Z = 2(\bar{1})$								
8	QATVEM	8	2	3	8	14	14	$4^45^86^2$
10	WESTIX01	8	2	3	8	14	14	$4^45^86^2$
12	RUVWAG	4	2	3	8	14	14	$4^45^86^2$
14	CAVDEI	4	2	3	8	14	14	$4^45^86^2$
16	WERTUI	4	2	3	8	14	14	$4^45^86^2$
18	GURBUQ	4	2	4	10	14	14	$4^45^86^2$
Класс $P2_1, Z = 2(1)$								
16	WERTUI01	2	3	4	8	12	14	$4^45^46^6$
18	GURBUQ01	2	3	4	8	12	14	$4^45^46^6$
20	RIWTAT01	2	3	4	8	12	14	$4^45^46^6$
22	RIWTEX01	2	3	4	8	12	14	$4^45^46^6$
24	RIWTIB01	2	3	4	8	12	14	$4^45^46^6$
Класс $P2_1/c(a, n), Z = 4(1)$								
3	QATTEK	1	3	3	4	12	12+2	4^66^8
4	QATTIO	4	3	3	5	13	13	$3^44^15^47^28^2$
6	FECCOF01	4	3	5	9	14	14	$4^45^46^6$

Пр и м е ч а н и я: ¹ с учетом симметрически эквивалентных контактов; ² при визуализации с системой R_{vdw} по Бонди; ³ по результатам расчета матрицы смежности.

группы $P2_12_12_1$ два порождающих элемента в минимальном наборе: ближайшие друг к другу винтовые оси 2_1 в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Третья ось 2_1 , перпендикулярная первым двум, а также координатные трансляции являются порожденными. Поскольку у этой группы нет частных орбит, моносистемный кристалл данной пространственной группы может относиться только к структурному классу с ККЧ = 2. У пространственных групп $P2_1$, $P2_1/c$ (а также изоморфных ей $P2_1/a$, $P2_1/n$) и $C2/c$ по три порождающих элемента. Так, группа $P2_1/c$ в β -установке может быть порождена трансляцией X вместе с любой парой из следующих трех элементов: ось 2_1 , плоскость c , ближайший к ним центр инверсии $\bar{1}$. Трансляции Y и Z оказываются порожденными. Если в кристаллах этих групп занята одна общая орбита, то ККЧ = 3. Если в кристаллах групп $P2_1/c(a, n)$ и $C2/c$ занята частная орбита $\bar{1}$, то ККЧ = 2, потому что в этих случаях центр инверсии входит в порождающий набор имманентно. Для группы $C2/c$ также существует моносистемный структурный класс, в котором молекулы расположены на поворотных осях, однако среди проанализированных структур этот структурный класс не представлен.

В табл. 1 перечислены значения КЧ для 28 проанализированных кристаллических структур. Только у двух структур КЭКЧ = ЭКЧ (QATVEM и WESTIX01), в остальных структурах КЭКЧ > ЭКЧ. Значение ККЧ задает нижнюю границу допустимых значений КЭКЧ. Однако только у трех структур (NOZKES02, QATTOU, QATTEK) эта нижняя граница достигнута. У остальных структур разница значений КЭКЧ и ККЧ составила 1 (14 структур) или 2 (11 структур). У кристаллической структуры FECCOF01 наибольший среди всех структур порядковый номер критического контакта ($i = 5$).

Что касается МКЧ в рассмотренной серии структур, как и следовало ожидать [1–3], они чаще всего оказываются равными 12 и 14 (табл. 1). Единственная аномалия наблюдается в классе $P2_1/c(a, n)$, $Z = 4(1)$, где есть МКЧ = 13 (QATTIO) и два нечетных значения КЭКЧ (даже с учетом симметрически эквивалентных контактов, QATTIO и FECCOF01). В целом, с увеличением размера молекулы значение КЭКЧ увеличивается, а разрыв между значениями КЭКЧ и МКЧ уменьшается. Чем крупнее молекулы в координационной сфере, тем больше они мешают друг другу, «возмущают» кристал-

лическую структуру, что, вероятно, и приводит к возникновению новых уникальных контактов, даже если для порождения пространственной группы в этом нет необходимости.

Молекулярные ПВД в рассмотренной серии структур обычно имеют 20, 22 или 24 3-координированных вершин (3^{20} у додекаэдров, 3^{22} или 3^{24} у тетрадекаэдров). В классе $C2/c$, $Z = 4(\bar{1})$ наблюдаются необычные додекаэдры, имеющие по 18 вершин ($3^{16}4^2$). Число граней разного размера у ПВД указано в табл. 1. Чаще всего встречаются 4-, 5- и 6-угольные грани, однако в некоторых случаях бывают 3-, 7- и даже 8-угольники. Слабые контакты в координационной сфере, которыми можно пренебречь ($\Omega < 1\%$; в выдаче TOPOS такие контакты помечаются звездочкой), отвечают, как правило, небольшим 3- и 4-угольникам. Визуальные МКЧ далеко не во всех случаях совпадают со значениями, рассчитанными через матрицу смежности, даже с учетом пренебрежимо слабых контактов. В частности, в классе $P2_1$, $Z = 2(1)$ нет ни одного совпадения значений. Это указывает на ограниченную применимость визуальной оценки МКЧ.

В большинстве кристаллов критическим оказывается контакт между молекулами, связанными винтовой осью (20 структур). Однако представители структурного класса $P2_1$, $Z = 2(1)$ ни в одном из случаев этого не продемонстрировали: у всех критический контакт объединяет молекулы, связанные трансляцией Z . Во всех структурах ранее были обнаружены Н-ассоциаты [6]. Примечательно, что критический контакт почти всегда отвечает Н-связи между молекулами. Исключение составляют только структуры класса $P2_1/c(a, n)$, $Z = 4(1)$, где критический контакт объединяет молекулы либо в centrosymmetricный димер без Н-связей (QATTEK, QATTIO), либо в молекулярную цепь вдоль оси 2_1 (FECCOF01). Н-связи в этих структурах тоже есть, но они соответствуют более сильным контактам, поэтому структуры имеют выраженный слоистый характер (критический контакт соединяет между собой слои с Н-ассоциатами). Критические Н-связи нашли отражение в близких значениях энергии межмолекулярного взаимодействия (рис. 1, а). Из шести самых сильных контактов энергия критического контакта имеет наименьшие значения стандартного отклонения (1,4 кДж/моль) и доверительного интервала ($20,5 \pm 0,6$ кДж/моль; $\alpha = 0,05$). У трех исключенных из этого перечня структур (QATTEK, QATTIO, FECCOF01) среднее значение энергии критического контакта суще-

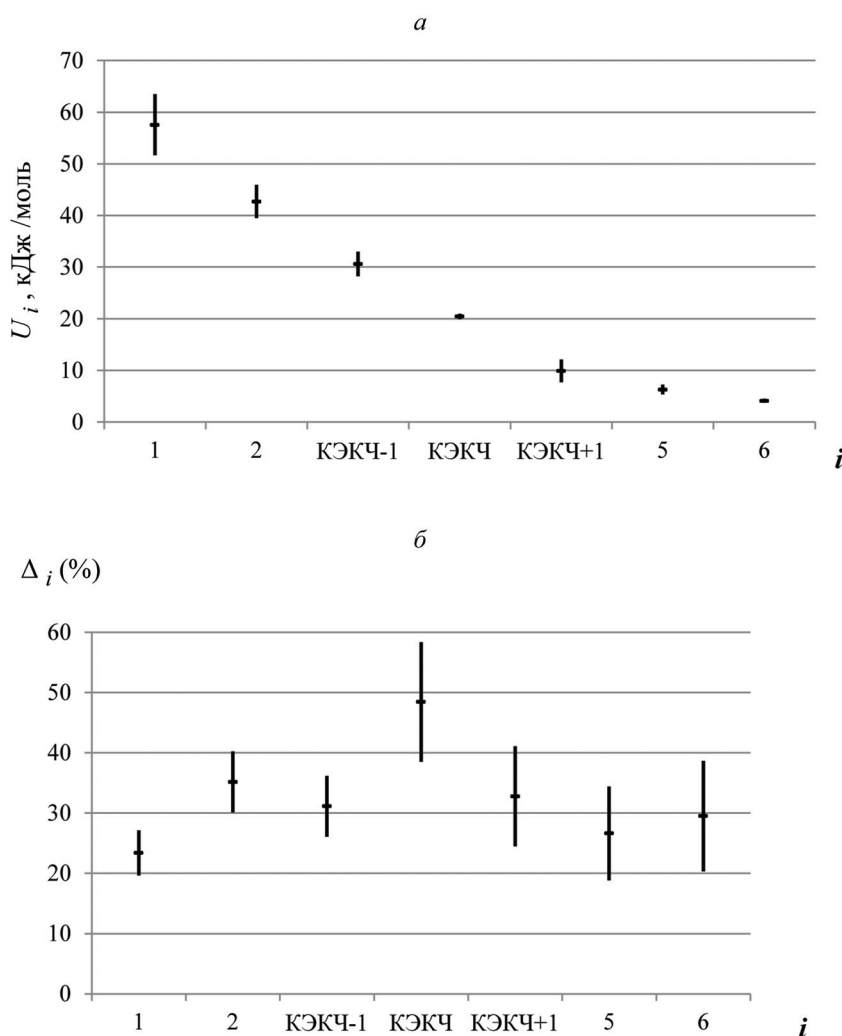


Рис. 1. Доверительные интервалы ($\alpha = 0,05$) в порядке строгого уменьшения энергии межмолекулярного контакта (порядковый номер i) в рассмотренной серии структур: a – для U_i , исключены структуры класса $P2_1/c(a, n)$, $Z = 4(1)$; b – для $\Delta_i = (U_i - U_{i+1})/U_i$ (исключений нет)

ственно меньше (12,2 кДж/моль). Поскольку нас интересовало, можно ли по изменению значений энергии i -го контакта выявить критический контакт, мы пробовали анализировать различные комбинации U_i и U_Σ (суммарной энергии кристалла). К сожалению, какого-либо излома на графике $U_i(i)$ у критического контакта, как это ожидалось на основании опыта анализа структур других серий (в частности, замещенных пролинов [9]), не наблюдается. Кроме того, при такой близости значений энергии критического контакта нормировка по U_Σ приводит к увеличению стандартного отклонения, что лишь осложняет анализ. Наиболее информативной нам представляется величина $\Delta_i = (U_i - U_{i+1})/U_i$ (рис. 1, б). На графике видно, что даже при очень большом стандартном отклонении (исключенных структур не было),

доверительный интервал ($\alpha = 0,05$) величины Δ_i для $i = \text{КЭКЧ}$ практически целиком расположен выше, чем доверительные интервалы для всех прочих контактов. Конечно, речь идет не о 2–3%-м значении Δ , как это было при оценке ЭКЧ [6], а о гораздо большей величине (в среднем 40–60% для критического контакта и 20–40% для остальных). Нельзя утверждать, что полученный результат обусловлен именно «критичностью» межмолекулярного контакта, а не тем, что чаще всего этому контакту отвечает Н-связь.

Авторы подхода, реализованного в TOPOS, неоднократно указывали [3, 15], что для сравнительной оценки энергии межмолекулярного взаимодействия можно использовать значения Ω . Действительно, Ω и U растут симбатно (рис. 2), однако для Н-связей рассчитанные по всем пра-

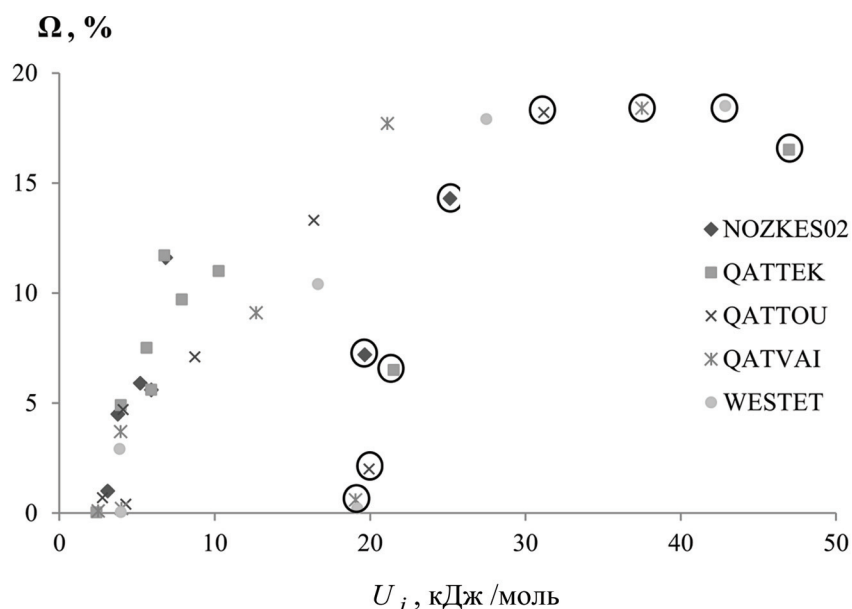


Рис. 2. Диаграмма рассеяния $\Omega(U)$ для молекулярных ПВД некоторых α,ω -диолюв. Кружками обведены точки, отвечающие Н-связям

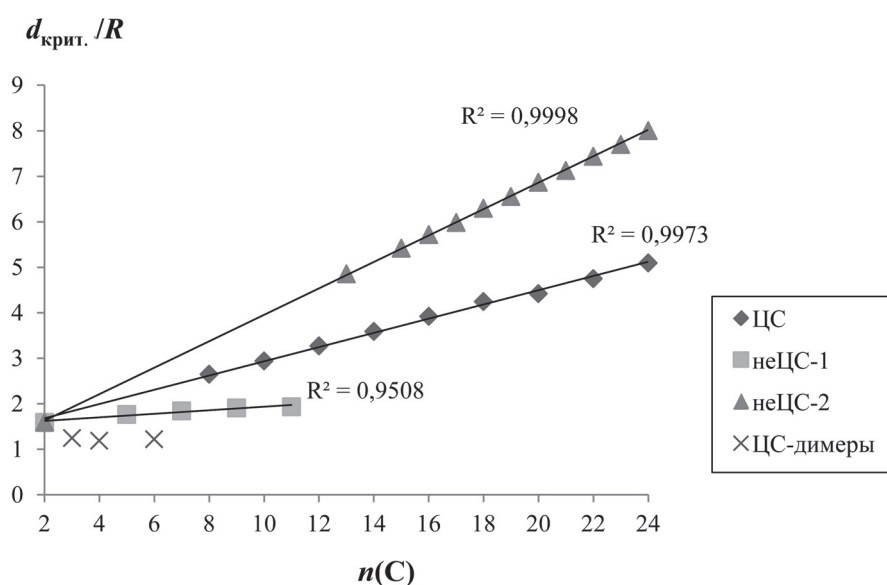


Рис. 3. Диаграмма рассеяния $d_{\text{крит.}}/R$ и $n(C)$ по всей выборке α,ω -диолюв. Частичные выборки (см. пояснение в тексте) обозначены разными знаками

вилам телесные углы оказываются слишком малы по сравнению с обычными невалентными контактами. По этой причине прямой расчет энергии на данный момент времени представляется безальтернативным.

По мере увеличения размера молекулы растет длина критического контакта $d_{\text{крит.}}$ и отношение $d_{\text{крит.}}/R$ (рис. 3). У разных структур это отношение растет с разной скоростью. Структуры, в которых

молекулы центросимметричны (ЦС), на диаграмме рассеяния ложатся на одну прямую. Структуры хиральных классов распадаются на две совокупности: $n(C) = 5-11$ (неЦС-1) и $n(C) = 13-24$ (неЦС-2). Точки в каждой выборке ложатся на одну прямую, причем по разные стороны от линии тренда для ЦС-структур. Все три прямые экстраполируются до наименьшего диола NOZKES02 ($d_{\text{крит.}}/R \approx 1,6$). Отдельную совокупность составляют структуры

класса $P2_1/c(a, n)$, $Z = 4(1)$ с еще меньшим и почти постоянным значением $d_{\text{крит.}}/R$ (ЦС-димеры). В этих структурах, в отличие от остальных, среди трех наиболее сильных межмолекулярных контактов есть centrosимметричные. Поскольку ЦС-димеры представляют собой довольно плотные молекулярные ассоциаты, не удивительно, что значение $d_{\text{крит.}}$ резко сокращается. В этих структурах оно превышает кратчайшее межмолекулярное расстояние не более чем на 15% (FECFOF01), в то время как у других структур с близкими по размеру молекулами эта разница может достигать 160% (QATVAI).

С точки зрения критериев правильности (r , R)-системы [13–14] представлялось интересным выяснить, в сфере какого радиуса ($2R$, $4R$, $6R$ и т.д.) находится критический контакт. Во всех структурах $d_{\text{крит.}} < 10R$. Для centrosимметричных молекул (ЦС) ожидалось, что $d_{\text{крит.}} < 2R$, так как соответствующие структуры локально антиподальны и подчиняются более строгому критерию правильности [14]. Однако для всех этих структур $d_{\text{крит.}} > 2R$, что может иметь два разумных объяснения.

1. Структуры не бывают локально антиподальными до формирования большого числа межмолекулярных контактов, т.е. приближение к симметрии $\bar{1}$ происходит постепенно вместе с ростом координационной оболочки.

2. В формировании координационной оболочки более заметную роль, чем критический контакт, играют менее сильные, но более короткие контакты (возможны даже сравнительно короткие контакты с молекулами, которые экранированы от исходной молекулы и, по сути, вообще не входят в ее координационную сферу). Например, в структуре QATVEM $R = 4,4 \text{ \AA}$, и в сферу радиуса $2R$ входят семь симметрически независимых контактов с энергией от 24,7 до 0,7 кДж/моль, пять из которых содержатся в гидрофобном молекулярном слое (001) и не генерируют трехмерный каркас. Критической является Н-связь вдоль винтовой оси, $d_{\text{крит.}} = 11,66 \text{ \AA}$ ($U = 19,1 \text{ кДж/моль}$), однако в структуре есть еще более короткий контакт вдоль винтовой оси (не Н-связь), $d = 9,45 \text{ \AA}$ ($U = 8,4 \text{ кДж/моль}$), который короче $2R$ и вместе с двумя самыми сильными контактами генерирует трехмерный молекулярный каркас.

В качестве еще одного примера рассмотрим кристаллическую структуру тетракозан-1,24-диола (RIWTIB). Молекулы centrosимметричны, имеют линейную конформацию и упакованы плотнейшим образом в гидрофобные слои с индексами

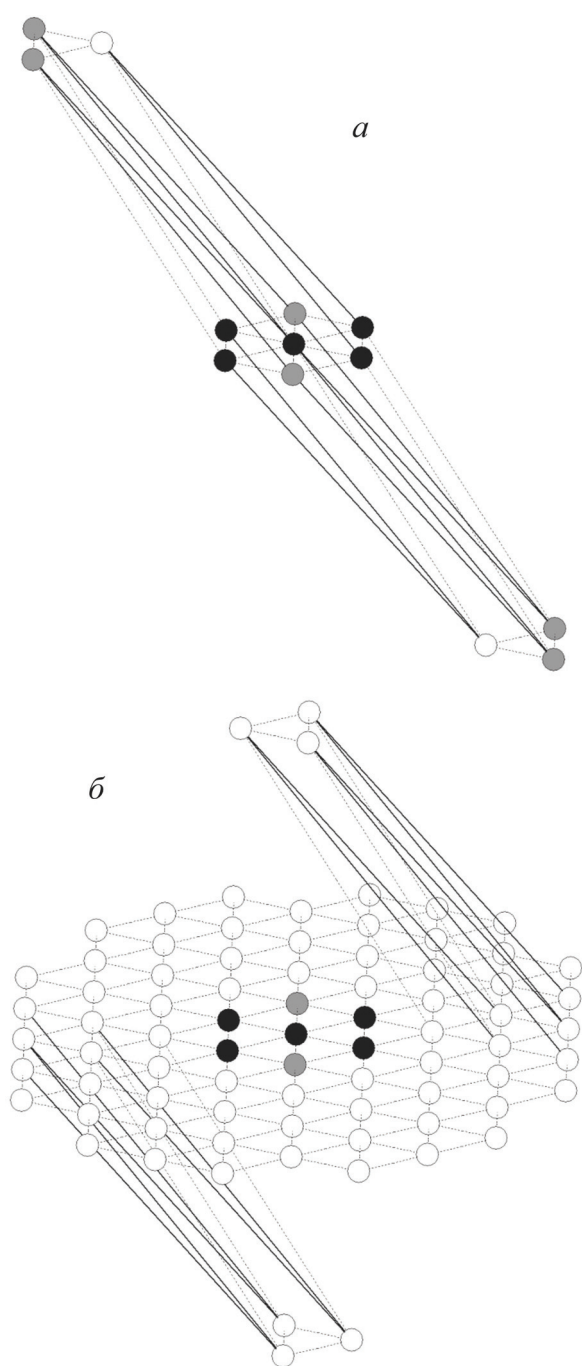


Рис. 4. Молекулярные координационные сферы в кристаллической структуре тетракозан-1,24-диола (RIWTIB): *a* – первая координационная сфера, *b* – окружение в радиусе 24,2 Å. Черным цветом выделены наиболее прочно связанные молекулы (ЭКЧ), серым цветом – включенные в расчет КЭКЧ; Н-связи показаны сплошной линией, ван-дер-ваальсовы контакты – пунктирной линией

(002). Если соединить линиями центры масс ближайших друг к другу молекул, то получится плотнейший шаровой слой (рис. 4). Снаружи слоев с обеих сторон гидрофильные группы формируют цепи Н-связей, объединяя молекулы в плоские «листы» с индексами $(\bar{1}04)$. В этой структуре

Т а б л и ц а 2

Значения координационных чисел молекулы в кристалле (все с учетом симметрически эквивалентных контактов)

КЧ	Типичные значения	Характеризующий фактор
МКЧ	10–14	тип упаковки молекул
ККЧ	3, 4 и 6	структурный класс (пространственная группа и перечень занятых орбит)
ЭКЧ	1–8	первичные молекулярные агломераты
КЭКЧ	4–10	первичные и вторичные молекулярные агломераты

Н-связь выступает как критический контакт с $U = 19,9$ кДж/моль и $d = 29,6$ Å, в ее отсутствие контакты между гидрофобными слоями были бы очень непрочными. Параметр (r, R) -системы геометрических центров молекул в этой структуре $R = 12,1$ Å. Поскольку молекула и ее окружение центросимметричны, то для формирования кристалла молекулам было бы достаточно сформировать одинаковые контакты в сфере радиуса $2R = 24,2$ Å. Таким образом, в структуре есть межмолекулярные контакты, не превышающие это расстояние по длине и подходящие на роль критических. Соответствующие молекулы показаны на рис. 4, б. Эти симметрически независимые контакты имеют значения d , равные 23,6 и 23,7 Å, но оба не входят даже в двадцатку самых сильных контактов, энергия каждого $U < 0,2$ кДж/моль. Более того, находящиеся на этих расстояниях молекулы экранированы от исходной соответственно тремя и двумя Н-связанными «листами» молекул, так что о непосредственном межатомном контакте здесь не может идти и речи. Критический контакт, а вместе с ним и вся первая координационная сфера молекулы в этой структуре, очевидно, выходят за пределы $2R$. Для более подробного изучения этой закономерности требуются новые серии кристаллических структур.

Введенная в работе новая характеристика окружения молекулы в кристалле (КЭКЧ) имеет ряд несомненных достоинств. Во-первых, она (в отличие от МКЧ) учитывает природу межмолекулярных взаимодействий, а не только их топологию.

Во-вторых, с учетом симметрически эквивалентных контактов МКЧ имеет менее широкий разброс значений по сравнению с КЭКЧ, поэтому этот показатель менее чувствителен к локальным особенностям кристаллической структуры, а также к размеру и форме молекул. Сравнение с другими видами координационного числа приведено в табл. 2. Для корректного сравнения с МКЧ другие виды КЧ тоже удобнее рассматривать с учетом симметрически эквивалентных контактов. Типичные значения у всех КЧ четные. ЭКЧ и КЭКЧ отражают число межмолекулярных контактов соответственно в первичных (наиболее прочных) и вторичных (менее прочных) ансамблях наиболее прочно связанных молекул (молекулярных агломератах). Единственное КЧ, которое игнорирует присутствующие в кристалле молекулярные агломераты, это ККЧ. По определению [7], без учета симметрически эквивалентных контактов ККЧ представляет собой инвариант структурного класса кристалла. Однако с учетом симметрически эквивалентных контактов ККЧ неинвариантно, потому что выбор порождающих кристаллическую структуру контактов без учета энергий далеко не однозначен и приводит к так называемым минимальным сетям [20].

Авторы благодарят профессора В.А. Блатова (МНИЦТМ, г. Самара) за ценные советы.

Конфликта интересов нет.

А.М. Банару разработал концепцию и методику расчета. Оба автора участвовали в обработке данных и в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Китайгородский А.И.* Органическая кристаллохимия. М., 1955.
2. *Зоркий П.М.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 966.
3. *Peresyapkina E.V., Blatov V.A.* // Acta Cryst. 2000. Vol. B 56. P. 1035.
4. *Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1978. Т. 19. С. 554.

5. Зоркий П.М., Зефиоров Ю.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1972. Т. 13. С. 590.
6. Гринева О.В. // Журн. структ. химии. 2017. Т. 58. С. 390.
7. Банару А.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2009. Т. 50. С. 100.
8. Лорд Э.Э., Банару А.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2012. Т. 53. С. 81.
9. Banaru A., Kochnev A. // Studia UBB Chemia. 2017. Vol. LXII. P. 121.
10. Делоне Б.Н., Долбилин Н.П., Штогрин М.И., Галиулин Р.В. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. С. 19.
11. Галиулин Р.В. // Журн. вычисл. матем. и матем. физ. 2003. Т. 43. С. 790.
12. Senchal M. // Comp. & Maths. with Appls. 1986. Vol. 12B. P. 565.
13. Baburin I.A., Bouniaev M., Dolbiline N., Erokhovets N.Yu., Garber A., Krivovichev S.V., Schulte E. // Acta Cryst. 2018. Vol. A 74. P. 616.
14. Dolbiline N. // Struct. Chem. 2016. Vol. 27. P. 1725.
15. Blatov V.A. // Cryst. Rev. 2004. Vol. 10. P. 249.
16. Blatov V.A., Shevchenko A.P. TOPOS ver. 5.1. topospro.com
17. Gavezzotti A., Filippini G. // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. P. 4831.
18. Macrae C.F., Bruno I.J., Chisholm J.A., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Rodriguez-Monge L., Taylor R., van de Streek J., Wood P.A. // J. Appl. Cryst. 2008. Vol. 41. P. 466.
19. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. Vol. 68. P. 441.
20. Банару А.М. // Кристаллография. 2019 (принято к печати).

Поступила в редакцию 04.02.2019
Получена после доработки 02.04.2019
Принята к публикации 02.04.2019

A CRITICAL CONTACT IN MOLECULAR CRYSTALS

A.M. Banaru*, D.M. Gridin

(Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Division of Physical Chemistry; *e-mail: banaru@phys.chem.msu.ru)

Definitions of a critical contact and of a critical energetic coordination number (CECN) are introduced. Some characteristics of the critical contact in an intermolecular energy diagram are discussed. A calculation of molecular and critical coordination numbers in the series of crystal structures of homomolecular monosystem aliphatic α,ω -diols is performed.

Key words: intermolecular contact, molecular coordination number, energy of intermolecular interaction.

Сведения об авторах: Банару Александр Михайлович – ст. преподаватель кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (banaru@phys.chem.msu.ru); Гридин Дмитрий Михайлович – студент факультета наук о материалах МГУ.