

УДК 548.3

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АЛИФАТИЧЕСКИХ α,ω -ДИОЛОВ:
ВОЗМОЖНОСТИ ПОДХОДОВ А.И. КИТАЙГОРОДСКОГО И ИХ РАЗВИТИЕ****О.В. Гринёва**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Россия
E-mail: ovg@phys.chem.msu.ru

Статья поступила 11 мая 2016 г.

На основе информации, содержащейся в Кембриджском банке структурных данных, проанализированы 28 кристаллических гомомолекулярных структур α,ω -диолов, из них пять при двух температурах. Обнаружены два варианта невыполнения "правила центросимметричности" А.И. Китайгородского: 1) приблизительно центросимметричные молекулы не занимают позиции в центрах инверсии, присутствующие в пространственных группах; 2) соединение образует две полиморфные модификации, одна из которых подчиняется правилу, а в другой молекулы имеют существенно нецентросимметричную конформацию. Показано, что молекулярное координационное число, определяемое на основе расчета расстояний, объединяет молекулы, взаимодействия которых с центральной молекулой часто имеют сильно отличный вклад в энергию кристалла. Введено представление об энергетическом координационном числе молекул. Обнаружено, что в сходных по строению веществах этот параметр может иметь разные значения, которые не являются однозначным следствием числа водородных связей, образуемых молекулами, или количеством молекул, связанных с центральной такими связями.

DOI: 10.15372/JSC20170223

Ключевые слова: метод атом-атомных потенциалов, межмолекулярные взаимодействия, энергия кристалла, энергетическое координационное число, полиморфы, конформации, симметрия молекул в кристаллах, водородные связи, Кембриджский банк структурных данных.

ВВЕДЕНИЕ

В середине 1940 г. Александр Исаакович Китайгородский, опираясь на дифракционные данные, полученные для нескольких десятков кристаллов органических соединений как при его участии, так и в других исследовательских группах, сделал ряд обобщений, составивших содержание не только его докторской диссертации [1], но и на долгие годы ставших в мировой литературе [2] основой представлений о наиболее существенных чертах строения таких веществ. В начале 1960-х гг. он развил [3—5] идеи об аддитивности взаимодействий в метод атом-атомных потенциалов, применения которого оказались гораздо шире оценок энергии кристаллов органических соединений.

Александр Исаакович рассматривал молекулы в кристаллах главным образом как физические тела, т.е. объекты, имеющие форму и размеры, и именно эти характеристики молекул он считал определяющими для кристаллической упаковки. Роль водородных связей (единственных не ван-дер-ваальсовых взаимодействий, которые в те годы отмечали) в формировании кристаллической структуры он в целом считал незначительной, хотя по мере увеличения информа-

ции о кристаллах с такими связями признавал, что "последовательное исследование серии веществ, содержащих гидроксильные, гидроксильные и карбонильные, гидроксильные и аминные группы и т.д." представляло бы интерес [6, с. 95*].

В настоящей работе возможности и ограничения представлений А.И. Китайгородского об упаковке молекул органических соединений в кристаллах проанализированы на примере кристаллических структур α,ω -диолов — спиртов, содержащих гидроксильные группы на концах нормальной алифатической цепи.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Поиск данных о кристаллических структурах α,ω -диолов. Основу настоящей работы составляет информация, содержащаяся в Кембриджском банке структурных данных (CSD) [7] (версия 5.36 с тремя дополнениями [updates]). Для поиска данных о структурах α,ω -диолов были объединены несколько запросов (химический состав, фрагменты структурной и валовой формул, наличие координат атомов). Поскольку цель данного исследования состояла в анализе строения гомомолекулярных кристаллов, т.е. кристаллов, содержащих молекулы только одного химического соединения, соответствующее ограничение было задано в качестве еще одного критерия поиска. Однако совокупность указанных критериев не исключала из выборки диолы, содержащие углеводородные заместители или/и кратные связи в цепи, имеющей на концах $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})$ -группы, поэтому отбор записей, относящихся именно к α,ω -диолам, был сделан вручную. Кроме того, дополнительно были выполнены контрольные поиски с полностью нарисованными структурными формулами для соединений $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ ($n = 2-30$).

Оказалось, что ни в одной из записей для α,ω -диолов, удовлетворяющих указанным выше условиям (гомомолекулярные кристаллы с определенными координатами атомов), нет упоминаний о какой-либо неупорядоченности, ошибках и т.п., поэтому все они были использованы в данной работе (см. таблицу).

Запись структурных классов. CSD в явном виде содержит информацию (если, конечно, она была представлена авторами) о пространственной группе (пр. гр.) и числе формульных единиц (Z) в элементарной ячейке кристалла, однако этих данных не всегда достаточно для однозначного определения симметрии позиций, занятых молекулами. С целью классификации структур молекулярных кристаллов П.М. Зоркий с соавторами предложили [8] записывать структурные классы — указывать в скобках после числа формульных единиц перечень занятых орбит (систем эквивалентных позиций). Авторы [8] использовали концепцию структурных классов и подклассов для анализа строения кристаллов с привлечением энергетических расчетов, но для гомомолекулярных кристаллов** представление сведений о симметрии в форме структурного класса делает их более наглядными и при решении других задач, например, сопоставлении симметрии молекул в кристаллах с симметрией таких же по строению свободных молекул или анализе симметрии занятых позиций в каких-то группах кристаллических веществ. Еще раз отмечу, что иногда структурный класс непосредственно следует из сочетания пр. гр. и Z , однако нередко для определения симметрии позиций, занятых молекулами, и, соответственно, для записи структурного класса необходимо изобразить (визуализировать) структуру.

Определение коэффициента упаковки. А.И. Китайгородский считал коэффициент упаковки k , т.е. отношение объема, занятого молекулами в одной элементарной ячейке, к объему этой ячейки, одной из важных характеристик кристаллов органических соединений. Для расчета объема молекул он предлагал разбивать их на группы атомов (инкременты), объемы которых рассчитывать отдельно, выбрав (или создав) системы ковалентных и ван-дер-ваальсовых радиусов атомов. Таблицы, содержащие объемы наиболее распространенных в органических

* Здесь и далее номера страниц в [2] и [6] указаны для изданий на русском языке.

** Для структурных классов гетеромолекулярных кристаллов необходимо дополнительно определить, в каком порядке перечислены симметрии позиций для различных по химическому строению частиц, в результате запись может оказаться весьма громоздкой.

Основные сведения о кристаллических структурах α,ω -диолов (CSD ver.5.36+3updates), значения коэффициента упаковки (k), $N(E_1)^*$, N_E^* и символ для ассоциатов молекул, объединенных водородными связями*

n_c	Поли-морф	Структурный класс	Код CSD	T , К	R -фактор, %	Год публикации	k		$N(E_1)$	N_E	Н-ассоциаты
							Наст. раб.	[13]			
2		$P2_12_12_1, Z = 4(1)$	NOZKES	130	5,27	1998	0,70	0,693	2	2	$F1$
2		$P2_12_12_1, Z = 4(1)$	NOZKES02	100	2,67	2010	0,72		2	2	$F1$
3		$P2_1/n, Z = 4(1)$	QATTEK	130	4,59	2000	0,70	0,698	1	1	$L1$
4		$P2_1/n, Z = 4(1)$	QATTIO	130	6,32	2000	0,70	0,708	2	4	$L2'$
5		$P2_12_12_1, Z = 4(1)$	QATTOU	130	3,1	2000	0,68	0,672	2	2	$F2$
6		$P2_1/c, Z = 4(1)$	FECCOF	295	7,9	1986	0,69		2	4	$L2'$
6		$P2_1/n, Z = 4(1)$	FECCOF01	130	4,52	2000	0,71	0,714	2	4	$L2'$
7		$P2_12_12_1, Z = 4(1)$	QATVAI	130	5,79	2000	0,69	0,680	2	2	$F2$
8		$P2_1/n, Z = 2(\bar{1})$	QATVEM	130	3,57	2000	0,71	0,710	4	8	$L2$
8		$P2_1/n, Z = 2(\bar{1})$	QATVEM01	173	3,67	2012	0,71		4	8	$L2$
9		$P2_12_12_1, Z = 4(1)$	WESTET	100	4,4	1994	0,69		2	2	$F2$
9		$P2_12_12_1, Z = 4(1)$	WESTET01	130	7,16	2000	0,69	0,682	2	2	$F2$
10		$P2_1/c, Z = 2(\bar{1})$	WESTIX	100	6,4	1994	0,71	0,714	2	8	$L2$
10		$P2_1/a, Z = 2(\bar{1})$	WESTIX01	295	3,91	1999	0,67		2	8	$L2$
11		$P2_12_12_1, Z = 4(1)$	HIYHAY	295	4,99	1999	0,66		2	2	$F2$
12		$P2_1/c, Z = 2(\bar{1})$	RUVWAG	295	4,9	1997	0,67		2	[4]	$L2$
13		$P2_12_12_1, Z = 4(1)$	TIQHAC	295	4,74	1997	0,67		2	2	$F2$
14		$P2_1/n, Z = 2(\bar{1})$	CAVDEI	295	5,0	1999	0,67		2	4	$L2$
15		$P2_12_12_1, Z = 4(1)$	MATLIC	295	4,87	2000	0,66		2	2	$F2$
16	I, tt	$P2_1/n, Z = 2(\bar{1})$	WERTUI	295	4,9	1994	0,70		2	4	$L2$
16	II', tg	$P2_1, Z = 2(1)$	WERTUI01	296	3,64	2008	0,66		2	2	$L3$
17		$P2_12_12_1, Z = 4(1)$	QIMCUK	295	4,35	2001	0,66		2	2	$F2$
18	I, tt	$P2_1/c, Z = 2(\bar{1})$	GURBUQ	295	4,5	2001	0,67		2	4	$L2$
18	II', tg	$P2_1, Z = 2(1)$	GURBUQ01	296	3,78	2008	0,66		2	2	$L3$
19		$P2_12_12_1, Z = 4(1)$	ICAHID	296	4,0	2001	0,66		2	2	$F2$
20	I', tt	$C2/c, Z = 4(\bar{1})$	RIWTAT	296	6,87	2008	0,67		2	2+2	$L2$
20	II', tg	$P2_1, Z = 2(1)$	RIWTAT01	296	4,54	2008	0,66		2	2	$L3$
21		$P2_12_12_1, Z = 4(1)$	XAYHOU	295	5,1	2000	0,66		2	2	$F2$
22	I', tt	$C2/c, Z = 4(\bar{1})$	RIWTEX	296	5,01	2008	0,67		2	2+2	$L2$
22	II', tg	$P2_1, Z = 2(1)$	RIWTEX01	296	4,47	2008	0,67		2	2	$L3$
23		$P2_12_12_1, Z = 4(1)$	QURRUQ	296	4,4	2001	0,67		2	2	$F2$
24	I', tt	$C2/c, Z = 4(\bar{1})$	RIWTIB	296	5,59	2008	0,67		2	2+2	$L2$
24	II', tg	$P2_1, Z = 2(1)$	RIWTIB01	296	3,94	2008	0,67		2	2	$L3$

* См. текст.

соединениях групп атомов, есть в [2] и [6]. Александр Исаакович отмечал [6, с. 29]: "При подсчете собственного объема молекулы с помощью инкрементов надо всегда помнить о том, что такая схема не учитывает пространственных затруднений, которые нередко возникают между валентно не связанными атомами одной молекулы ... При желании нужные поправки могут быть внесены. Вообще оказывается возможным составить для ЭВМ программу точного расчета собственного объема молекулы любой сложности."

Программа Mercury [9] позволяет узнать значение коэффициента упаковки (packing coefficient) при сравнении нескольких кристаллических структур, содержащих одинаковые по химическому строению молекулы. Возможность расчета k для одной записи в программе не предусмотрена, но можно обойти это ограничение, включив в сравнение самостоятельно созданные структуры (они могут быть и копиями структур, найденных в CSD). В описании программы Mercury нет методики расчета этого коэффициента, но известно, что в качестве ван-дер-ваальсовых радиусов заложены величины, предложенные Бонди (Bondi) [10]. С помощью Mercury можно "нормализовать" положение атомов водорода в молекулах, т.е. установить расстояния C—H, O—H и N—H равными их средним значениям по нейтронографическим данным (1,089, 0,993 и 1,015 Å соответственно) или любым выбранным пользователем значениям. Оказалось, что стандартная "нормализация" положения атомов H не изменяет величины k для α,ω -диолов по сравнению с полученными для исходных положений H при той точности, с которой выводит их программа (до сотых) (см. таблицу).

Расчеты энергетических параметров. Во всех рассматриваемых веществах молекулы занимают одну орбиту, поэтому идеологически расчет энергии в атом-атомном приближении для кристаллов или отдельных групп молекул не представлял сложностей: в качестве исходной можно выбрать любую молекулу. Некоторые неудобства возникли при использовании программы Mercury 3.5 для определения вкладов отдельных межмолекулярных взаимодействий при больших размерах элементарных ячеек, поэтому для контроля была использована собственная программа автора статьи. В версии Mercury 3.7, выпущенной после завершения данной работы, в меню расчета энергии добавлена опция включения симметрически связанных взаимодействий ("include symmetry related interactions"), которая сделала расчеты удобнее.

В программе Mercury расчет энергии атом-атомных взаимодействий осуществляется по формуле $A \cdot \exp(-Br) - Cr(-6)$, где r — расстояние между атомами разных молекул; A , B и C — параметры потенциалов, предложенные в [11, 12]; соответственно при использовании собственной программы автора статьи были заданы такие же параметры. Для оценки энергии кристаллов программа Mercury позволяет суммировать* энергии максимум 200 наиболее сильных взаимодействий исходной молекулы с окружением (PE₂₀₀). В программе автора количество молекул окружения может быть больше, но поскольку расчеты с увеличенным числом межмолекулярных взаимодействий не привели к принципиально отличным результатам, в статье рассмотрены PE₂₀₀, так как они могут быть получены с помощью более доступной для читателей программы Mercury. Расчеты PE₂₀₀ были выполнены в двух вариантах: без изменения указанных в CSD положений атомов H и после стандартной "нормализации" расстояний C—H и O—H.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из таблицы, кристаллическое строение α,ω -диолов к настоящему времени исследовано достаточно подробно: определены структуры всех α,ω -диолов с $n_C = 2—24$, при этом для пяти веществ (с $n_C = 2, 6, 8—10$) есть данные для двух температур и для пяти соединений (с $n_C = 16, 18, 20, 22, 24$) исследовано по две кристаллических модификации. Таким образом, в данной работе рассмотрены 28 веществ, из них 5 при двух температурах.

Кристаллические структуры диолов с числом атомов углерода (n_C) от 2 до 9 включительно были определены при 130 К в [13]. В серии работ Накамура (Nakamura) с соавторами в 1994—2001 гг. были представлены данные о строении α,ω -диолов с $n_C \geq 10$ при 295—296 К, которые затем были дополнены и обобщены в [14]. Эта же группа изучила фазовые переходы диолов с $n_C = 13—24$ при более высоких температурах [15]. Дифракционные исследования отдельных кристаллических α,ω -диолов были выполнены в других научных группах.

Пространственные группы кристаллических α,ω -диолов. Как видно из таблицы, исследованные α,ω -диолы кристаллизуются в одной из четырех пространственных групп — $P2_12_12_1$,

* При оценке энергий любых совокупностей молекул и кристалла в целом значения, полученные суммированием энергий всех атом-атомных взаимодействий центральной молекулы с молекулами окружения, делят на 2.

$P2_1/c^*$, $P2_1$ и $C2/c$. Все эти группы были указаны А.И. Китайгородским как наиболее вероятные для кристаллов органических соединений, исходя из идеи о плотной упаковке молекул [1, 2].

Коэффициент упаковки. В [13] в качестве одного из параметров, характеризующих строение α,ω -диолов с $n_c = 2-10$, приведены величины коэффициента упаковки (см. таблицу), названного авторами "доля упаковки" (the packing fraction) и обозначенного C_k^* . Видно, что эти значения незначительно (в пределах $\pm 0,01$) отличаются от полученных в данной работе с помощью программы Mercury.

К сожалению, в [13] нет упоминаний о том, как были рассчитаны C_k^* , и, как отмечено выше, в описании программы Mercury также нет методики расчета k , поэтому было проведено сравнение результатов расчетов, сделанных А.И. Китайгородским ([2], см. таблицу 12) и получаемых с помощью Mercury. В первую очередь было интересно сопоставить результаты для крайних — наиболее низких и наиболее высоких — значений k . Однако оказалось, что сведений о строении кристаллов 2,6-*n*-октилнафталина, которые, согласно Китайгородскому, обладают наиболее низким $k = 0,595$, нет в Кембриджском банке структурных данных. В [2] в разделе описания структур отмечено (с. 427), что "координаты атомов в [оригинальной] работе не указаны", поэтому самостоятельно создать файл для расчета также невозможно. Для другой кристаллической структуры с низким значением k по Китайгородскому — трифенилметана (0,638) — в CSD есть четыре записи. Все они относятся к одной модификации, при этом соответствующие им исследования сделаны после 1955 г. (в [2] описание строения кристаллов этого соединения тоже отсутствует). Две записи не содержат координат атомов водорода, и в одной из них (TRHMET02) координаты одного из атомов углерода явно ошибочны, поэтому в данной работе она была исключена из рассмотрения. Программа Mercury позволяет не только изменять положения существующих атомов Н, но и добавлять отсутствующие Н на стандартных расстояниях, если направления ковалентных связей с Н следуют из расположения других атомов. Значения k , определенные со стандартной "нормализацией" и без "нормализации"*** положения атомов Н, различаются на 0,2—0,3: 0,70 при 110 К (0,68), 0,70 при 150 К (0,67), 0,68 при комнатной температуре (0,59***) и, как видно, заметно отличаются от значения в [2]. Среди приведенных в [2] величин k для кристаллов органических соединений максимальное значение у перилена — 0,805. В CSD есть три записи для кристаллов 1,12-бензоперилена, в двух из них не приведены координаты атомов Н. Все записи описывают одну модификацию, все исследования выполнены при комнатной температуре. При расчете со стандартными расстояниями С—Н для всех записей программа Mercury дает одинаковое значение $k = 0,73$.

Таким образом, если по данным Китайгородского [2] разница между максимальным (в кристаллах перилена) и одним из низких (в кристаллах трифенилметана) значений k составляет 0,167, то согласно расчетам Mercury она находится в диапазоне 0,03—0,05, что, как показано выше, близко к погрешности расчетов, связанных с варьированием положения атомов водорода.

В [16] приведен рисунок (fig. 8.2), иллюстрирующий зависимость между k и мольным объемом для большого количества кристаллов. Процедуры расчета мольного объема (и соответственно k) и отбора кристаллов в [16] детально не описаны, но в работах, посвященных отдельным группам структур, можно найти более подробные сведения. Этот рисунок подтверждает выводы Китайгородского о том, что "коэффициент упаковки ароматических молекул колеблется от 0,6 до 0,8" [2, с. 133] и "коэффициенты упаковки для подавляющего большинства кристаллов лежат в пределах от 0,65 до 0,77" [6, с. 27]. В [16] помимо рисунка приведены средние значения k для разных групп кристаллов (Table 8.1). Так, например, для кристаллов

* Символы $P2_1/c$, $P2_1/n$ и $P2_1/a$ описывают одинаковое взаимное расположение элементов симметрии. Разные обозначения обусловлены разным выбором направлений осей координат в плоскости, параллельной плоскостям скользкого отражения, которые в результате имеют обозначения c , n или a .

** Значения приведены в скобках.

*** Без атомов Н.

с $Z'^* = 1 k_{\text{cp}} = 0,710 \pm 0,030$, для кристаллов с $Z' = 1/2 k_{\text{cp}} = 0,720 \pm 0,041$, для кристаллов алифатических углеводов $k_{\text{cp}} = 0,672 \pm 0,025$, а для кристаллов спиртов $k_{\text{cp}} = 0,697 \pm 0,032$.

Из таблицы видно, что значения k для кристаллов α, ω -диолов с $n_C \leq 10$ близки к k_{cp} для спиртов, а при больших n_C они совпадают с k_{cp} для алифатических углеводов, и это хорошо согласуется с интуитивным представлением об уменьшении вклада гидроксильных групп в формирование структуры при увеличении длины цепи. В то же время величины k , получаемые для одной и той же кристаллической модификации $C_{10}H_{22}O_2$ при двух разных температурах с использованием координат неводородных атомов, определенных двумя группами исследователей, отличаются друг от друга на 0,04. Кристаллические структуры всех более длинно-цепочечных диолов определены только при комнатной температуре, т.е. меньшие значения k могут быть связаны не только с уменьшением относительного вклада ОН-групп, но и с более высокой температурой исследования. Из полученных данных следует, что обычно с увеличением температуры величины k или не меняются ($n_C = 8$ при 130 и 173 К, $n_C = 9$ при 100 и 130 К, трифенилметан при 110 и 150 К), или уменьшаются на 0,02—0,04 ($n_C = 6$ при 130 и 295 К, $n_C = 10$ при 100 и 295 К, трифенилметан при 150 К и комнатной температуре). Для кристаллов этандиола ситуация противоположная: при 130 К k на 0,02 меньше, чем при 100 К. Информации для определенных выводов пока недостаточно, но, скорее всего, этому факту, как и отличному на 0,03 по сравнению с аналогичными структурами значению k для модификации I $C_{16}H_{34}O_2$, не следует придавать особый смысл, а можно отнести эти отклонения к погрешностям расчета k .

Таким образом, коэффициент упаковки может отражать некоторые тенденции, связанные с химическим строением кристаллов и изменением температуры, но он мало информативен при сравнении небольшого количества в чем-то похожих структур, особенно изученных в разных исследовательских группах и при разных условиях, поскольку, как следует из рассмотренных примеров, погрешность его расчета составляет минимум 0,02, а максимальное различие средних значений k_{cp} для кристаллических структур, сгруппированных по разным признакам в [16], равно 0,066.

Симметрия позиций молекул в кристаллах. Максимальная симметрия молекул α, ω -диолов с четными n_C — C_{2h} , с нечетными n_C — C_{2v} ; также для них возможны конформации с симметрией C_2 , C_i , C_1 и C_2 , C_s , C_1 соответственно. Следовательно, в принципе в кристаллах молекулы с четными n_C могут занимать частные позиции $2/m$, 2 и $\bar{1}$, а с нечетными n_C — $2mm$, 2 и m . По мнению А.И. Китайгородского ([2], с. 126, курсив А.И.), "молекула, обладающая в числе своих элементов симметрии центром инверсии, *всегда* сохранит его в кристалле и *потеряет* остальные элементы симметрии. Молекула, не обладающая центром инверсии, может занять общее положение или (значительно реже) сохранить свою симметрию частично или полностью." В [1] он был несколько менее категоричен относительно сохранения центра инверсии, но так же объяснял любое занятое молекулой положение стремлением к плотной упаковке (с. 202): "происходящая в исключительных случаях потеря молекулой ее центра симметрии в кристалле, а также так называемая "ассоциация" молекул в кристалле, когда в независимых положениях находится более одной молекулы, обусловлены стремлением к плотнейшей упаковке". Мнения об обязательности сохранения центра инверсии молекул в кристаллах Александр Исаакович придерживался и в дальнейшем [6, с. 46]: "То обстоятельство, что сохранение центра симметрии в кристалле не сопряжено с жертвой в плотности упаковки, приводит к тому, что этот элемент симметрии сохраняется в кристалле *всегда*".

Молекулы α, ω -диолов с нечетными n_C в соответствии с представлениями А.И. Китайгородского действительно не занимают частных орбит $2mm$, 2 или m , а находятся в общих положениях. Однако, как видно из таблицы, лишь примерно в половине исследованных кристаллов α, ω -диолов с четными n_C молекулы находятся в центрах инверсии, а в остальных случаях они занимают общие позиции. Интересно отметить, что конформации молекул этандиола и ди-

* Число формульных единиц в асимметричной части элементарной ячейки.

олов в полиморфах II' можно назвать истинно нецентросимметричными: если взять их в качестве начальных приближений при поиске минимума энергии свободных молекул, они приведут к нецентросимметричным конформерам. В то же время молекулы в кристаллах 1,4-бутандиола и 1,6-гександиола находятся в конформациях "all-trans" (значения всех торсионных углов НОСС, ОССС и СССС около 180°), т.е. конформеры, полученные при минимизации энергии свободных молекул, будут обладать центром инверсии (точечная группа C_{2h}). Пространственная группа этих кристаллов ($P2_1/n$ она же $P2_1/c$) содержит центры инверсии, и тем не менее молекулы занимают общие орбиты.

Как и следовало ожидать, коэффициенты упаковки в сходных по строению кристаллах при близких температурах (100 и 130 К) практически совпадают и при расположении молекул в общих позициях ($n_C = 4$ и 6), и при нахождении в центрах инверсии ($n_C = 8$ и 10) (0,70—0,71) (см. таблицу). Таким образом, на примере α,ω -диолов с четными n_C видно, что плотность упаковки является не единственным фактором, определяющим симметрию позиций молекул в кристаллах.

Энергия кристаллов. В работах А.И. Китайгородского метод атом-атомных потенциалов был использован в основном для сравнения получаемых энергий кристаллов с теплотами сублимации, исследования поверхности потенциальной энергии и оценки некоторых физических свойств (например, сжимаемости [5]). Для кристаллохимического анализа этот метод был впервые применен, по всей видимости, П.М. Зорким с соавторами [8, 17] при введении понятия о структурных подклассах. В дальнейшем представители этого коллектива активно развивали данное направление, но помимо этого сходный подход — расчет вклада отдельных групп молекул в общую энергию кристалла был использован и при изучении других проблем, например, межмолекулярных контактов $Cl...Cl$ [18].

В [13] приведены значения двух вкладов в энергию кристаллов α,ω -диолов с $n_C = 2—10$: от водородных связей и ван-дер-ваальсовых взаимодействий. По всей видимости, в сумме они должны давать полную энергию кристаллов. Подробно методика расчетов не описана, но указано, что вычисления проведены с использованием экспериментально определенных положений атомов и силового поля Dreiding-II, являющегося частью комплекса программ Cerius². Величины энергий кристаллов (PE) из [13] (рассчитанные мной в предположении, что они являются суммой энергий водородных связей и ван-дер-ваальсовых взаимодействий) сопоставлены с полученными в настоящей работе на рис. 1, а. Видно, что в [13] значения PE меньше по абсолютной величине, но с увеличением n_C разница с PE_{200} из данной работы уменьшается. Сле-

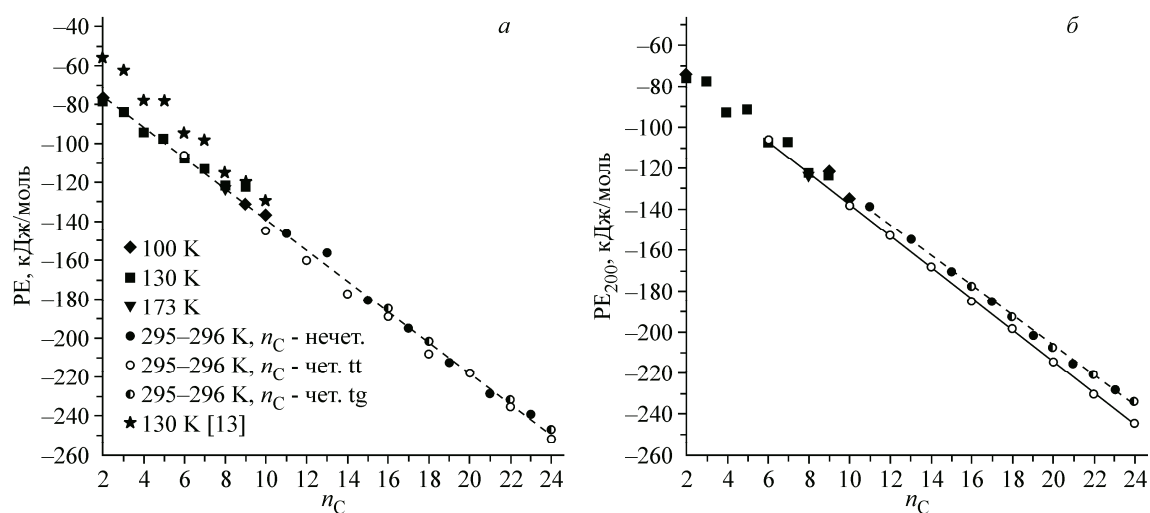


Рис. 1. Энергии кристаллов α,ω -диолов (PE), рассчитанные в настоящей работе (PE_{200}) и в [13] без изменения положения атомов водорода (а) и при значениях расстояний С—Н и О—Н 1,089 и 0,993 Å соответственно (б)

дует отметить, что все значения PE_{200} на рис. 1, а неплохо ложатся на одну прямую, а для величин из [13] явно выражен чет-нечетное чередование.

Если же посмотреть на PE_{200} , рассчитанные при стандартных расстояниях C—H и C—O (см. рис. 1, б), видно, что возникает разделение на две группы (прямые проведены для веществ, исследованных при 295—296 К). У молекул в кристаллах первой группы один из торсионных углов НОСС близок к 180° , другой — около 60° (или -60°); пр. гр. не имеют центров инверсии ($P2_12_12_1$ у диолов с нечетными n_C и $P2_1$ у Π' (tg) полиморфов диолов с четными n_C). Вторая прямая проведена для кристаллов диолов с четными n_C , в которых конформации молекул "all-trans" (tt); в пр. гр. есть центры инверсии. Такая корреляция между строением кристаллов и значениями PE выглядит вполне вероятной, поэтому в дальнейшем обсуждении использованы расчеты энергии, выполненные при стандартной "нормализации" положений атомов H.

Результаты определения строения кристаллов для многих диолов с $n_C > 10$ были опубликованы после выхода статьи [13], поэтому вывод ее авторов о меньшей выгодности упаковки диолов с нечетными n_C по сравнению с упаковкой "четных" диолов не противоречил известным фактам. Данные, приведенные в [14], показали, что у диолов с четными n_C от 16 до 24 существуют полиморфы, строение которых очень похоже на упаковку молекул с нечетными n_C , т.е., согласно представлениям авторов [13], менее выгодные по сравнению с tt-полиморфами. С одной стороны, это может свидетельствовать о недостаточной точности оценки энергии кристаллов с помощью атом-атомных потенциалов. Однако выводы авторов [13] были основаны не только на величинах энергии, но и на чет-нечетных чередованиях значений температур плавления и плотности. Поэтому, по всей видимости, образование полиморфов Π' у диолов с четными n_C от 16 до 24 обусловлено более выгодным механизмом кристаллизации, приводящим в итоге к менее выгодным структурам. Анализ только конечных структур, разумеется, не позволяет сделать однозначные выводы о механизме процесса, тем не менее изучение локальных характеристик (ближайшего окружения) молекул в кристаллах может дать косвенную информацию об этом (см. далее).

Координационные числа молекул. Развивая теорию плотной упаковки молекул, А.И. Китайгородский ввел представление о молекулярном координационном числе, которому придавал важное значение: "Анализ показал нам, что основное значение для плотнейшей упаковки молекул в кристаллах играет не число касаний между двумя рассматриваемыми молекулами, которое будет сильно варьировать от случая к случаю, а число касаний между данной молекулой и всеми ее соседями. Назовем молекулярным координационным числом число молекул, имеющих хотя бы одно касание с рассматриваемой. Следует полагать, что молекулярное координационное число 12 будет обеспечивать достаточно плотную упаковку молекул. Как мы увидим ниже, во всех органических кристаллах осуществляется, как правило, координация 12, а в редких случаях координация 10 и 14" [2, с. 85]. По мнению П.М. Зоркого (например, [19]), "наиболее часто встречающееся в молекулярном кристалле координационное число равно 14, а не 12". Но насколько информативны координационные числа молекул, определенные в результате выявления "касаний", при кристаллохимическом анализе конкретных веществ?

Очевидно, что для выбора "касающихся" молекул существенное значение имеют положения атомов водорода и величины используемых ван-дер-ваальсовых радиусов. И те, и другие не являются точно определяемыми параметрами. Кроме того, сам А.И. Китайгородский отмечал [2, с. 16], что "межмолекулярные расстояния между двумя атомами одного элемента могут колебаться в пределах до $\pm 5\%$ даже в одном и том же кристалле. Соответственно и отклонения опытных значений межмолекулярных расстояний от сумм межмолекулярных радиусов (т.е. отклонения от аддитивности) могут достигать такой же величины". В [20] была предложена методика определения молекулярного координационного числа, учитывающая возможные отклонения от аддитивности, но без варьирования значений используемых ван-дер-ваальсовых радиусов. Между тем различные комбинации значений могут приводить к различным координационным числам.

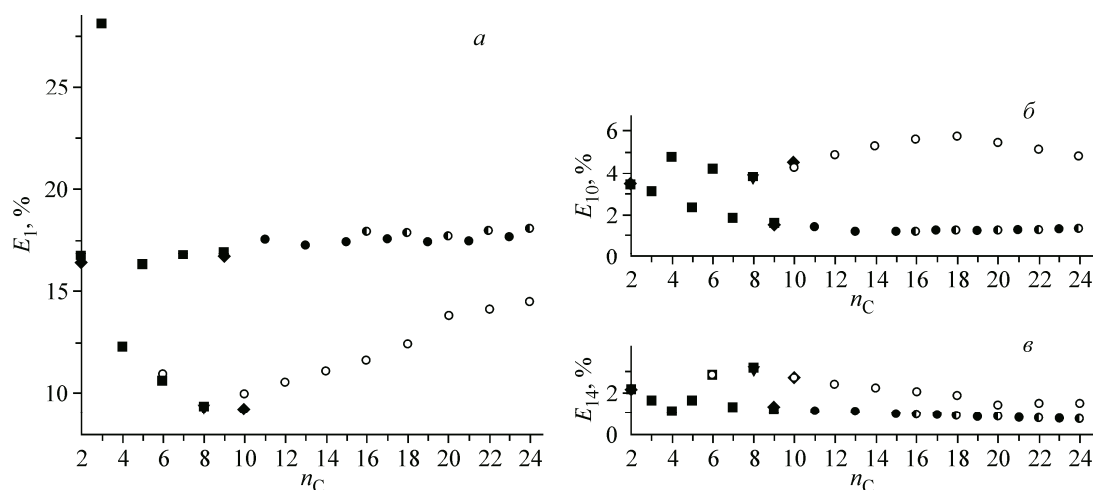
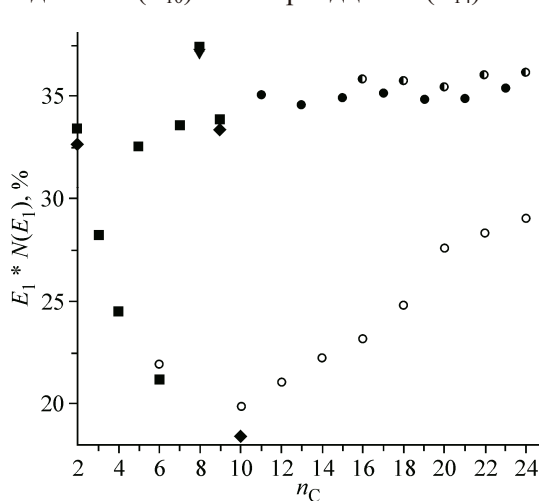


Рис. 2. Вклад в энергию кристаллов (PE_{200}) от взаимодействия исходной молекулы с первой (E_1) (а), десятой (E_{10}) (б) и четырнадцатой (E_{14}) (в) по энергии молекулами окружения. Обозначения см. на рис. 1

Однако основной недостаток этого параметра заключается, на мой взгляд, в том, что он объединяет молекулы, энергия взаимодействия которых с исходной в общем случае может различаться очень сильно, в отличие от координационных чисел атомов (ионов) в кристаллах неорганических соединений, в которых примерное равенство межатомных (межионных) расстояний означает и приблизительное равенство энергий взаимодействия между соответствующими атомами (ионами). Для обсуждения возможных стадий образования или разрушения молекулярных кристаллов важна как раз та информация, которую Александр Исаакович считал несущественной: количество, а также и энергия атом-атомных контактов между конкретными молекулами, которые можно суммировать в энергию взаимодействий между этими молекулами.

В [21] было отмечено, что для интерпретации многих явлений "важно выделить молекулы, наиболее сильно взаимодействующие с исходной (рассматриваемой) молекулой", но энергетический подход не был реализован в работах этих авторов по определению координационных чисел молекул, хотя, как было указано выше, П.М. Зоркий и его коллеги активно применяли расчеты энергий взаимодействия между молекулами в разных исследованиях.

Поскольку по геометрическим критериям координационные числа молекул в гомомолекулярных кристаллах чаще всего оказываются в диапазоне от 10 до 14, сравним вклады в энергию кристаллов α, ω -диолов (PE_{200}) от наиболее сильного (E_1) взаимодействия и взаимодействия с десятой (E_{10}) и четырнадцатой (E_{14}) молекулами (рис. 2) (напомню, что эти расчеты выполнены



после стандартной "нормализации" положения атомов Н).

Видно, что вклад E_1 меняется в широких пределах: от 9,2 до 28,1 % (см. рис. 2, а). При формировании кристаллов существенное значение, очевидно, имеет не только значение E_1 , но и количество наиболее сильных взаимодействий (их кратность, $N(E_1)$), поэтому на рис. 3 показан вклад от наиболее сильного взаимодействия с учетом кратности.

В большинстве рассматриваемых веществ молекулы наиболее сильно взаимодействуют с двумя

Рис. 3. Вклад в энергию кристаллов наиболее сильных взаимодействий (E_1) с учетом их кратности $N(E_1)$. Обозначения см. на рис. 1

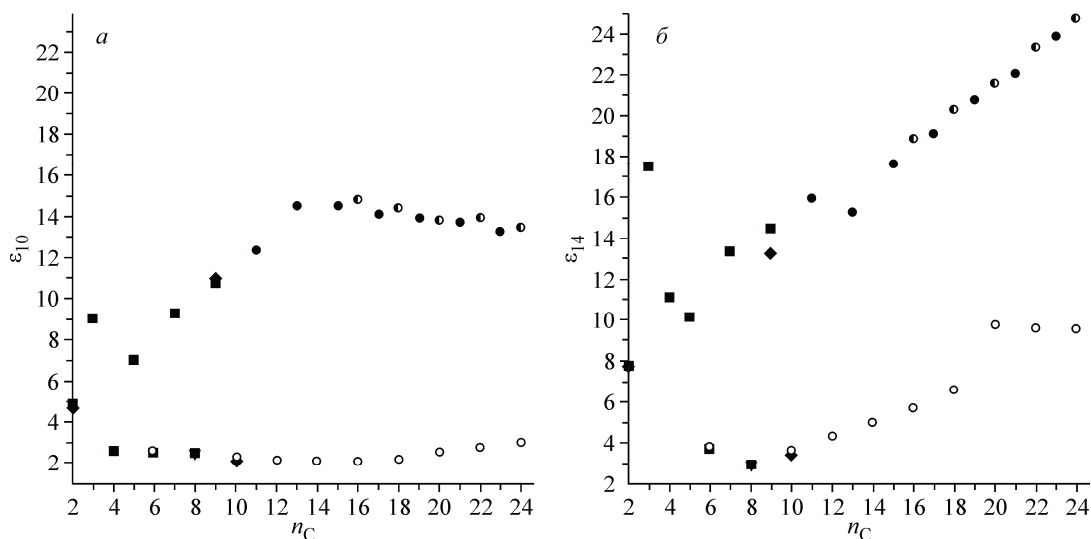


Рис. 4. Отношение энергии наиболее сильного взаимодействия исходной молекулы к энергии взаимодействия с десятой (ϵ_{10}) (а) и четырнадцатой (ϵ_{14}) (б) по энергии молекулами окружения. Обозначения см. на рис. 1

молекулами, в 1,8-октандиоле — с четырьмя, а в 1,3-пропандиоле с одной молекулой, поэтому положения точек, соответствующих именно этим соединениям, существенно различаются на рис. 2, а и рис. 3.

Вообще, для кристаллов с пр. гр. $P2_1$ и $P2_12_12_1$ 14 наиболее сильных взаимодействий исходной молекулы с окружением всегда* включают 7 симметрически различных взаимодействий. В кристаллах 1,3-пропандиола, 1,4-бутандиола и 1,6-гександиола из 14 наиболее сильных взаимодействий симметрически различны 9, у диолов с четным n_C от 8 до 18 — 5, а от 20 до 24 — 6, при этом часть симметрически неэквивалентных взаимодействий может иметь примерно равные значения энергии.

Как и следовало ожидать для несферических молекул, вклады от взаимодействия с десятой и четырнадцатой молекулами по сравнению с E_1 в разы меньше: 1,2—5,8 и 0,7—3,2 % соответственно (см. рис. 2, б и в). Но поскольку и сами значения E_1 в разных веществах отличаются в несколько раз, для оценки разницы вкладов в конкретных веществах рассчитаны отношения $\epsilon_{10} = E_1/E_{10}$ и $\epsilon_{14} = E_1/E_{14}$ (рис. 4). Видно, что ϵ_{10} может достигать 14,8, а ϵ_{14} — 24,8, и есть группа веществ, в которых ϵ_{10} составляет 2—3. Следовательно, только в этой группе — а это кристаллы диолов с четными n_C и молекулами в *tt* конформациях — 10 молекул окружения вносят более-менее сопоставимый вклад в энергию кристаллов. Окружение из 14 молекул можно считать энергетически примерно эквивалентным ($\epsilon_{14} < 3$) только у 1,8-октандиола.

Таким образом, очевидно, что для интерпретации строения и свойств кристаллов следует использовать энергетически, а не геометрически определяемое координационное число. Для его установления можно воспользоваться идеей, изложенной [20], т.е. искать разрыв в последовательности вкладов в энергию кристалла. Оказалось, что в большинстве кристаллических α,ω -диолов можно определить энергетическое координационное число N_E , объединяя молекулы, у которых разница в энергии взаимодействия с исходной не превышает 1,2 %, и не включая те, у которых эта разница превышает 3,2 %. В кристаллах 1,12-додекандиола явно выраженное энергетическое координационное число отсутствует (разрывы 0,8, 2,1, 2,7, 2,4), поэтому в таблице оно указано в квадратных скобках. Для I' полиморфов диолов с n_C 20, 22 и 24 N_E записано с "+", поскольку первые взаимодействия отличаются от следующих на 2,4—2,5 %, а затем разница составляет 5,8—6,1 %.

* Для гомомолекулярных кристаллов с $Z' = 1$.

Возможные корреляции между энергетическими параметрами и образованием/разрушением кристаллов. Как было отмечено выше, изучением специфических межмолекулярных взаимодействий А.И. Китайгородский не занимался, однако без упоминания о водородных связях анализ структур, содержащих молекулы с гидроксильными группами, будет явно неполным.

Во всех рассматриваемых веществах каждая гидроксильная группа участвует в образовании двух межмолекулярных водородных связей, соответственно у каждой молекулы по четыре таких связи. Реализуются два мотива молекул, объединенных Н-связями — каркасы F и слои L , каждый из которых имеет 2—3 варианта строения в зависимости от n_C и полиморфной модификации (см. таблицу), но при этом во всех веществах есть цепи кооперативных водородных связей. Таким образом, с точки зрения специфических — водородных — связей ближайшее окружение молекул во всех кристаллических α, ω -диолах похоже, если не учитывать взаимную ориентацию Н-связей.

Однако, как видно из таблицы и рис. 2—4, энергетические характеристики этого окружения сильно различаются. Например, энергетическое координационное число меняется от 1 (в 1,3-пропандиоле) до 8 (в 1,8-октандиоле и 1,10-декандиоле).

В 1,3-пропандиоле из четырех межмолекулярных водородных связей, образуемых молекулой, две реализуются с одной и той же молекулой, что объясняет высокое значение E_1 и $N_E = 1$. Следовательно, можно полагать, что начальным фрагментом при образовании кристалла (и конечным при его разрушении) у этого соединения являются димеры.

Во всех остальных кристаллах α, ω -диолов молекулы образуют четыре межмолекулярные Н-связи с четырьмя молекулами, однако оказывается, что по энергетическому критерию в ближайшее окружение в ряде случаев входят лишь две молекулы: у диолов с нечетными n_C (конформации молекул tg), в tg -полиморфах диолов с четным n_C и в этандиоле (условно можно считать конформацию тоже tg , хотя значения соответствующих торсионных углов далеки от стандартных — $138,6$ и $80,7^\circ$ в NOZKES). Соответственно, можно предположить, что в этих веществах важным структурообразующим элементом являются группы из трех молекул.

Максимальное значение N_E (восемь) существует в кристаллах с минимальным вкладом в общую энергию наиболее сильного взаимодействия (E_1) ($n_C = 8$ и 10) (см. рис. 2, a): невысокая энергия отдельных межмолекулярных взаимодействий компенсируется их количеством. Однако необходимость одновременной подходящей ориентации довольно большого числа молекул явно невыгодный фактор для формирования кристаллической структуры. По всей видимости, именно этим можно объяснить то, что с увеличением n_C у "четных" α, ω -диолов появляется другой вариант формирования структуры — tg -полиморфы, в которых $N_E = 2$, а в tt -полиморфах происходит уменьшение N_E до 4, а затем до $2+2$. Интересно, что тип Н-ассоциатов в tt - и tg -полиморфах одинаковый — слои (хотя, разумеется, заметно разного строения), т.е. жесткая корреляция между энергетическим координационным числом и параметрами, основанными на анализе Н-связей, в рассмотренной группе веществ отсутствует.

Также следует отметить, что в ряду сходных по строению кристаллов "четных" α, ω -диолов наблюдаются разные энергетические координационные числа даже при той же пространственной группе: вначале 4 ($n_C = 4$ и 6), затем 8 ($n_C = 8$ и 10) и через отсутствие четко выраженного N_E ($n_C = 12$) снова 4 ($n_C = 14, 16$ и 18). Таким образом, энергетическое координационное число является дополнительным параметром, позволяющим лучше понять строение конкретного вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работы Александра Исааковича Китайгородского имели важное значение для выявления общих черт строения органических кристаллов, однако, как показал анализ кристаллических структур α, ω -диолов, большая часть предложенных им понятий и параметров не дает достаточно детальной информации для сравнения кристаллов, образованных близкими по строению молекулами. Наиболее перспективным выглядит развитие подходов, связанных с расчетом энергии межмолекулярных взаимодействий в атом-атомном приближении. Например, на основе введенного в настоящей работе представления об энергетическом координационном числе

предложено объяснение появления у "четных" α,ω -диолов с большими n_C второй полиморфной модификации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Китайгородский А.И.* Расположение молекул в кристаллах органических соединений. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. – М., 1946.
2. *Китайгородский А.И.* Органическая кристаллохимия. – М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1955. – 559 с. (*Kitaigorodskii A.I.* Organic Chemical Crystallography. – New York: Consultants Bureau, 1961. – 541 p.)
3. *Китайгородский А.И.* // Докл. АН СССР. – 1961. – **137**, № 1. – С. 116 – 119.
4. *Kitaygorodsky A.I.* // Tetrahedron. – 1961. – **14**, N 3/4. – P. 230 – 236.
5. *Китайгородский А.И., Мирская К.В.* // Кристаллография. – 1961. – **6**, № 4. – С. 507 – 514.
6. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. – М.: Наука, 1971. – 424 с. (*Kitaigorodsky A.I.* Molecular Crystals and Molecules. – New York and London: Academic Press, 1973. – 553 p.)
7. *Allen F.H.* // Acta Cryst. B. – 2002. – **58**, N 3-1. – P. 380 – 388.
8. *Зоркий П.М., Бельский В.К., Лазарева С.Г., Порай-Кошиц М.А.* // Журн. структур. химии. – 1967. – **8**, № 2. – С. 312 – 316. (*Zorkii P.M., Bel'skii V.K., Lazareva S.G., Porai-Koshits M.A.* // J. Struct. Chem. – 1967. – **8**, N 2. – P. 267 – 270.)
9. *Macrae C.F., Bruno I.J., Chisholm J.A. et al.* // J. Appl. Crystallogr. – 2008. – **41**, N 2. – P. 466 – 470.
10. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. – 1964. – **68**, N 3. – P. 441 – 451.
11. *Gavezzotti A.* // Acc. Chem. Res. – 1994. – **27**, N 10. – P. 309 – 314.
12. *Gavezzotti A., Filippini G.* // J. Phys. Chem. – 1994. – **98**, N 18. – P. 4831 – 4837.
13. *Thalladi V.R., Boese R., Weiss H.-Ch.* // Angew. Chem. Int. Ed. – 2000. – **39**, N 5. – P. 918 – 922.
14. *Uno K., Ogawa Y., Nakamura N.* // Cryst. Growth Des. – 2008. – **8**, N 2. – P. 592 – 598.
15. *Ogawa Y., Nakamura N.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1999. – **72**, N 5. – P. 943 – 946.
16. *Gavezzotti A.* Molecular Aggregation. Structure Analysis and Molecular Simulation of Crystals and Liquids. – New York: Oxford University Press, 2007.
17. *Зоркий П.М., Презман Л.М., Лазарева С.Г., Бельский В.К.* // Журн. структур. химии. – 1966. – **7**, № 6. – С. 914 – 916. (*Zorkii P.M., Prezman L.M., Lazareva S.G., Bel'skii V.K.* // J. Struct. Chem. – 1966. – **7**, N 6. – С. 854 – 855.)
18. *Гринева О.В., Зоркий П.М.* // Журн. физ. химии. – 1998. – **72**, № 4. – С. 714 – 720. (*Grineva O.V., Zorkii P.M.* // Russ. J. Phys. Chem. – 1998. – **72**, N 4. – P. 622 – 628.)
19. *Зоркий П.М.* // Журн. физ. химии. – 1994. – **68**, № 6. – С. 966 – 974.
20. *Зоркий П.М., Зефирюв Ю.В.* // Вестн. Моск. ун-та, сер. Химия. – 1972. – **13**, № 5. – С. 590 – 593.
21. *Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М.* // Вестн. Моск. ун-та, сер. Химия. – 1978. – **19**, № 5. – С. 554 – 558.