

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

К. А. Потехин, А. В. Малеев, Ю. Т. Стручков, Молекулярные ячейки в органических кристаллах, *Докл. АН СССР*, 1991, том 318, номер 5, 1170–1173

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.87

15 февраля 2025 г., 09:49:10



© К.А. ПОТЕХИН, А.В. МАЛБЕЕВ,
член-корреспондент АН СССР Ю.Т. СТРУЧКОВ

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЯЧЕЙКИ В ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

А.И. Китайгородский отмечал [1], что физические свойства молекулярных кристаллов определяются в первую очередь взаимным расположением молекул, т.е. одной из важных задач кристаллохимии является исследование особенностей упаковки молекул.

В настоящей работе рассматривается возможность использования упаковочных пространств (УП) [2] для количественного описания взаимного расположения молекул в кристаллах.

Характерной особенностью строения молекулярных кристаллов является дискретность объектов упаковки, что позволяет ввести понятие молекулярной ячейки (МЯ): МЯ — это область упаковочного пространства, приходящаяся на одну молекулу. Форма и размеры МЯ зависят не только от формы и размеров молекул, но и от их упаковки, что и позволяет предложить количественные параметры для описания взаимного расположения молекул в кристалле.

В общем случае МЯ является объемным полимино достаточно сложной формы, т.е. состоит из нескольких ячеек УП. Тем не менее иногда удается аппроксимировать форму молекулы простейшими геометрическими фигурами: для плоского случая это могут быть параллелограмм, ромб, прямоугольник или квадрат, а для трехмерного — призма, параллелепипед или куб.

Рассмотрим сначала примеры использования плоских УП. Проекция кристаллической структуры 5-бромтетразола [3] вдоль оси Z (рис. 1а) и проекция кристаллической структуры 3,4-докси-3-циклобутен-1,2-диона [4] вдоль оси X (рис. 1б), несмотря на одинаковый структурный класс ($pmg2$, $Z = 2(m)$), существенно различаются по своей "архитектуре". Обе проекции можно представить в виде полос, состоящих из трансляционно идентичных молекул, но в одном случае эти полосы сдвинуты друг относительно друга (рис. 1б), а в другом сдвиг отсутствует (рис. 1а). Эту особенность анализируемых геометрических узоров можно описать с помощью плоских УП. Упаковка молекул, представленная на рис. 1а, описывается УП второго порядка, а именно, $P2\ 1_0$ с ортогональным базисом решетки; числовой код упаковки 33 (кодировку упаковок и номенклатуру УП см. в [2]); МЯ состоит из одной ячейки УП и имеет форму прямоугольника. Геометрический узор, представленный на рис. 1б, описывается УП четвертого порядка $P2\ 2_0$ с ортогональным базисом; числовой код упаковки 3223; МЯ состоит из двух ячеек УП и имеет форму прямоугольника. Таким образом, для характеристики взаимного расположения молекул в кристалле необходимо указывать не только структурный класс, но также УП и числовой код упаковки. Отметим, что числовые коды упаковок сохраняют информацию не только о взаимном расположении молекул, но и о форме молекулярной ячейки, использованной для аппроксимации формы молекулы.

Рассмотрим теперь использование УП для описания трехмерных упаковок. Молекулы 5-бромтетразола [3] водородными связями $N-H \dots N$ объединяются в бесконечные цепи, ориентированные вдоль оси X (рис. 2). Эти цепи образуют слой трансляционно идентичных молекул, лежащих в плоскости зеркальной симметрии

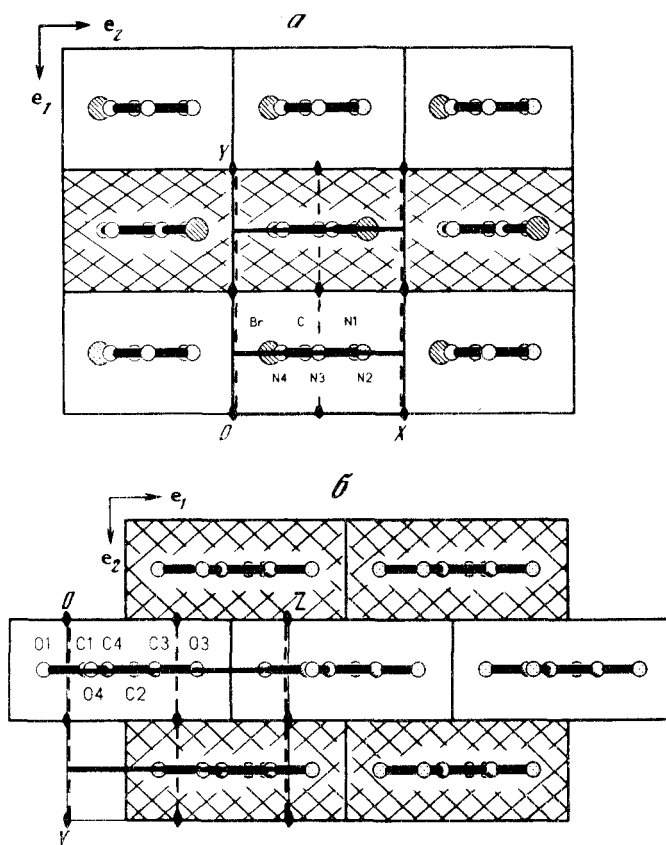


Рис. 1. Проекция кристаллических структур 5-бромтетразола вдоль оси Z (а) и 3,4-диокси-3-циклобутен-1,2-диона вдоль оси X (б); структурный класс проекций $pmg2$, $Z = 2(m)$

($y = 1/4$), совпадающей с плоскостью рисунка. Структурный класс слоя $p1$, $Z = 1(1)$. Упаковку молекул в слое можно описать плоским упаковочным пространством $P11_0$ с косоугольным базисом решетки (отклонение базиса от ортогональности составляет $26,8^\circ$). Однако столь грубая аппроксимация формы молекулы в данном случае не позволяет отразить особенности ее геометрического строения. Приближенная симметрия формы молекулы 5-бромтетразола есть $2mm$, причем одна из плоскостей зеркальной симметрии является кристаллографической и совпадает с плоскостью анализируемого молекулярного слоя, а вторая, проходящая через атомы брома, углерода и середину валентной связи $N2=N3$, не является кристаллографической, но, тем не менее, может быть зафиксирована надлежащим выбором ориентации базиса решетки упаковочного пространства, т.е. взаимное расположение молекул в слое более корректно описывается плоским УП третьего порядка $P3_1$ с косоугольным базисом решетки (причем отклонение от ортогональности не превышает 1°); числовой код упаковки 322; МЯ состоит из трех ячеек УП и по форме близка к прямоугольнику, т.е. отражает форму и симметрию молекулы. Второй слой молекул ($y = 3/4$) трансляционно неидентичен первому и сдвинут относительно него на $1/2$ ячейки УП по оси e_1 и на $3/2$ по оси e_2 . Третий слой молекул является трансляционно идентичным первому. Весь этот трехмерный геометрический узор можно закодировать двумя параметрами, а именно, взаимное расположение моле-

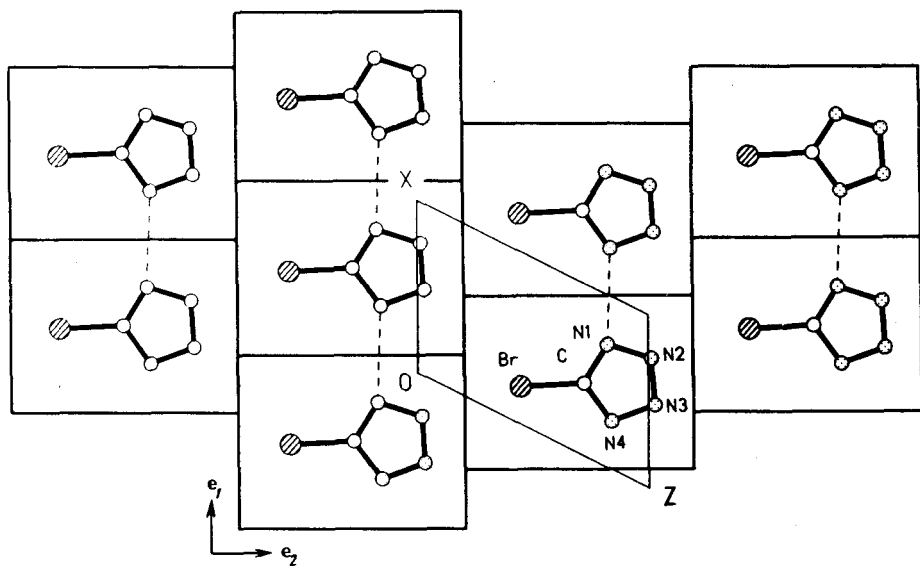


Рис. 2. Слой трансляционно идентичных молекул 5-бромтетразола; структурный класс $p1$, $Z = 1(1)$; упаковочное пространство $P3_1$

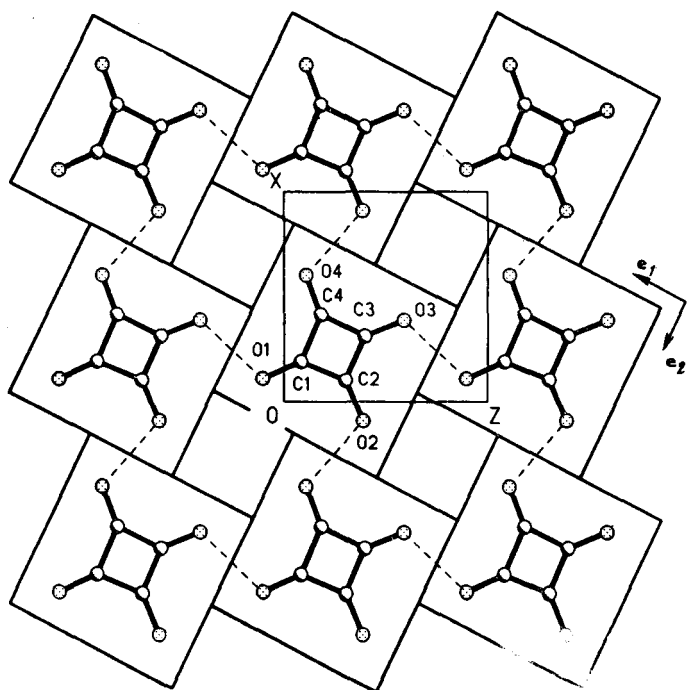


Рис. 3. Слой трансляционно идентичных молекул 3,4-циклобутен-1,2-диона; структурный класс $p1$, $Z = 1(1)$; упаковочное пространство $P5_1$

кул 5-бромтетразола в кристалле описывается УП $S6\ 2_2\ 2_0^0$; числовой код упаковки 76666544444454444666766.

Рассмотрим еще один пример использования УП для описания взаимного расположения молекул, имеющих собственную симметрию выше, чем симметрия позиции, которую они занимают в кристалле. На рис. 3 показан слой трансляционно идентичных молекул 3,4-диокси-3-циклобутен-1,2-диона [4], лежащих в плоскости зеркальной симметрии ($y = 1/4$), совпадающей с плоскостью рисунка. Структурный класс слоя, как и в предыдущем случае, $p1$, $Z = 1(1)$. Однако, глядя на рисунок, трудно убедить себя в том, что этот геометрический узор полностью асимметричен. Очевидно, что он имеет собственную (некристаллографическую) симметрию. Взаимное расположение молекул в слое описывается плоским УП $P5\ 1_2$ с ортогональным базисом; числовой код упаковки 32310; МЯ состоит из четырех ячеек УП и имеет форму, близкую к квадрату. Отметим, что плоское УП $P5\ 1_2$, построенное на решетке с ортонормированным базисом, имеет плоскую федоровскую группу симметрии $p4$; следовательно, собственная симметрия анализируемого молекулярного слоя близка к $p4$, причем оси четвертого порядка проходят через геометрические центры молекул (перпендикулярно плоскости рисунка) и через центры "пустых" ячеек УП. Наличие "пустых" ячеек УП свидетельствует о том, что исследуемый молекулярный слой не является плотнейшим. Действительно, каждая молекула в слое имеет только четыре ближайших соседа, с которыми образует водородные связи $O-H \dots O$ (на рис. 3 Н-связи показаны штриховыми линиями). Второй молекулярный слой ($y = 3/4$) по своей "архитектуре" идентичен первому, но сдвинут относительно него так, что геометрические центры молекул второго слоя находятся над центрами "пустых" ячеек УП первого слоя. Такое взаимное расположение молекул описывается УП $S10\ 2_4\ 1_1^1$; числовой код упаковки

76667654445444545444;

МЯ состоит из 16 ячеек УП и имеет форму квадратной призмы.

В заключение отметим, что предложенные количественные параметры (УП и числовой код упаковки) взаимного расположения молекул в кристалле могут быть использованы не только для исследования особенностей упаковки молекул, имеющих собственную симметрию, более высокую, чем симметрия занимаемой ими позиции, но и для исследования явления полиморфизма (кристаллических модификаций) в молекулярных кристаллах.

Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова
Академии наук СССР, Москва

Поступило
28 II 1991

ЛИТЕРАТУРА

1. Китйгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971, с. 424.
2. Малеев А.В., Рау В.Г. и др. — ДАН, 1990, т. 315, № 6, с. 1382–1385.
3. Ansell G.B. — J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, № 15, p. 2036–2038.
4. Wang Y., Stucky G.D., Williams J.M. — Ibid., 1974, № 1, p. 35–38.