

УДК 548.31

КООРДИНАЦИОННЫЕ ЧИСЛА И ТОПОЛОГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Д.М. Гридин, А.М. Банару*

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

Обсуждаются разные виды координационного числа в молекулярных кристаллах. На примере моносистемных кристаллических структур углеводородов исследуется взаимосвязь параметра R системы Делоне, координационных чисел, топологического типа, энергий межмолекулярного взаимодействия.

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

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 разным координационным числам.

Альтернативный метод определения МКЧ в органических кристаллах был предложен в работах [3–5], где МКЧ приравнялось к числу граней молекулярного полиэдра Вороного–Дирихле (ПВД). Молекулярный ПВД представляет собой объединение ПВД, построенных отдельно для каждого атома, причем грани, отвечающие одной паре взаимодействующих молекул, рассматриваются как одна грань. Силу межмолекулярного взаимодействия оценивали через телесные углы Ω , соответствующие граням молекулярного ПВД:

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

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, знание радиусов нужно только для того, чтобы невалентные контакты отличить от валентных связей. Наименее сильными контактами ($\Omega < 1\%$) для расчета МКЧ можно пренебречь. В результате статистического анализа более 33,5 тыс. моносистемных органических кристаллов было показано, что существенно преобладает значение МКЧ, равное 14 [3].

В случае молекулярных кристаллов, в отличие от многих немолькулярных, для характеристики координации очень важна наряду со значением МКЧ энергия межмолекулярного взаимодействия, поскольку энергия разных «касаний» может отличаться в десятки раз. Еще в [6] подчеркивалось, что «важно выделить молекулы, наиболее сильно взаимодействующие с исходной (рассматриваемой) молекулой», но энергетический подход к МКЧ так и не был сформулирован этими авторами полностью. В [7] была высказана мысль о том, что следует анализировать разрывы в последовательности вкладов энергии межмолекулярных контактов в энергию кристалла, и спустя много лет эта идея была реализована для серии кристаллических структур α, ω -диолю [8]. 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 [9] 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 числом элементов в минимальном наборе генераторов пространственной группы, и последняя может принимать значения от 2 до 6 включительно. Однако в общем случае ККЧ не ограничено этим интервалом значений. В [10] приведены примеры кристаллических структур, в которых ККЧ = 1, т.е. весь кристалл может быть сгенерирован повторением одного уникального контакта. Яркими примерами таких структур служат 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 [11] 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, или систему Делоне [12]. 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). Согласно лемме о полнотности локального окружения, внутри шара с радиусом $2R$ обязательно содержится n -мерная совокупность точек n -мерной системы Делоне [13]. Локальный порядок системы Делоне может повлечь глобальный порядок, если точки системы одинаково окружены в сфере некоторого радиуса (так называемого радиуса правильности), зависящего от R . Так, для двумерной системы этот радиус равен $4R$, а для трехмерной его нижняя граница составляет $6R$, а верхняя – $10R$ [14]. Однако, если система Делоне локально антиподальна (центросимметрична), то эта граница уменьшается до $2R$ [15].

Характеристики систем Делоне взаимосвязаны с размером ПВД, построенного для центров молекул: R – расстояние от центра молекулы до самой удаленной вершины такого ПВД, r – уд-

военное расстояние до ближайшей грани. Каждая грань ПВД отвечает центру одной из соседних молекул, причем расстояния до соседей не превышают $2R$. Если форма молекул близка к сферической, то $2R$ -окрестность молекулы совпадает с ее первой координационной сферой. При существенном отклонении от сферической формы первая координационная сфера может выйти за пределы $2R$. Известно, что для правильных систем R/r лежит в интервале от 0,648 (у кубооктаэдрического ПВД ОЦК-решетки) до 1,5 (у тетраэдра) [4]. Реальные межмолекулярные взаимодействия в этом построении никак не учитываются, однако такой ПВД в полной мере отражает глобальный порядок кристалла.

В дальнейших рассуждениях воспользуемся следующими определениями [16–17]. Граф называется n -связным, если при удалении из него менее n вершин граф не становится несвязным. Всякий 3-связный граф, не содержащий петель и кратных ребер, называется *сетью*. Сеть имеет как минимум трехкоординированные вершины. Степень вершины по химической традиции называется координационным числом (КЧ). Сеть, группа автоморфизмов которой изоморфна n -мерной пространственной группе, называется *кристаллографической n -периодической*. Фактор-граф кристаллографической сети – конечный граф, в котором все трансляционно-эквивалентные ребра и трансляционно-эквивалентные вершины отождествлены (рис. 1).

Само название *фактор-граф* напоминает с *фактор-группой* пространственной группы по ее подгруппе трансляций, которая изоморфна кристаллическому классу, при этом пространственная группа, согласно теореме Цассенхауза, является ее свободным расширением. В фактор-графе могут присутствовать кратные ребра, а также петли. Неизоморфным сеткам может соответствовать один и тот же фактор-граф.

Цикломатическим числом связного графа (ЦЧ) называется величина $ЦЧ = e - v + 1$. Легко показать, что $ЦЧ \geq КЧ/2$. Поскольку

$$ЦЧ = e - v + 1,$$

где e и v – число ребер и вершин фактор-графа соответственно, а $КЧ = 2e/v$, то

$$ЦЧ = КЧ \cdot v/2 - v + 1.$$

Тогда

$$\begin{aligned} ЦЧ - КЧ/2 &= \\ &= (v - 1) \cdot КЧ/2 - (v - 1) = \\ &= (v - 1)(КЧ/2 - 1). \end{aligned}$$

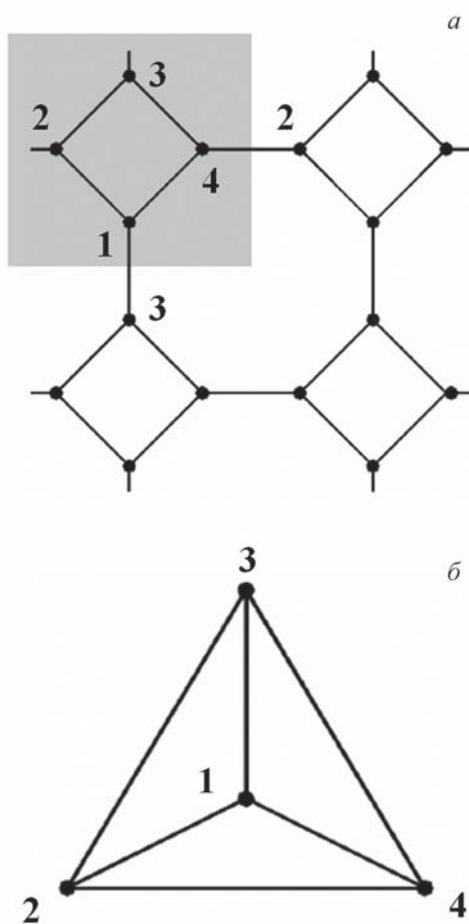


Рис. 1. Кристаллографическая сеть $4,8^2$ (а) и ее фактор-граф (б) (серым цветом выделена элементарная ячейка)

Очевидно, что оба сомножителя неотрицательны, поэтому их произведение тоже неотрицательно.

Сеть называется p, q -транзитивной, если ее группа автоморфизмов действует транзитивно на p сортов вершин и q сортов ребер сетки. Сети, переводимые друг в друга непрерывными деформациями ребер, называют *гомеоморфными*. Некоторые связанные определения даны в [18]. Гомеоморфные сети по сути представляют собой разные вложения одной и той же сети в евклидово пространство и объединяются в один топологический тип. Каждый топологический тип уникален и имеет свой буквенный код в базе данных RCSR (Reticular Chemistry Structure Resource) [19]. Для того, чтобы было удобно сравнивать негомеоморфные сети, каждый топологический тип, как правило, иллюстрируют максимально симметричным вложением в евклидово пространство.

Вершинно-транзитивную трехмерную сетку удобно характеризовать точечным символом

(*point symbol*) [20]: запись $A^a.B^b\dots$ означает, что в вершине сетки 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 .

Молекулярные кристаллы с неспецифическими взаимодействиями можно представлять в виде кристаллографических сетей, у которых вершины отвечают центрам масс молекул, а ребра отвечают кратчайшим межмолекулярным взаимодействиям. К сожалению, кратчайшее расстояние не всегда соответствует самому сильному взаимодействию, поэтому для построения ребер имеет смысл:

- 1) искать межмолекулярные касания ван-дер-ваальсовых сфер атомов по одной из систем ван-дер-ваальсовых радиусов;
- 2) искать общие грани молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) [4];
- 3) анализировать поверхность Хиршфельда молекулы [21];
- 4) проводить расчет энергии межмолекулярного взаимодействия, в частности, с помощью потенциала 6-exp [22]. В некоторых подходах пункты 1–4 комбинируются (например, в работе [23]).

Авторы [6–7] разрабатывали методику по выявлению опорных контактов между молекулами, обеспечивающих трехмерный каркас касаний через систему ван-дер-ваальсовых радиусов, однако впоследствии их работы не были продолжены. Общие грани молекулярных ПВД можно сравнивать по величине телесного угла [3–4], который растет симбатно энергии межмолекулярного взаимодействия. Впрочем, относительное соответствие телесных углов энергиям, как показывает практика, может нарушаться для специфических взаимодействий, например Н-связей. Поверхности Хиршфельда имеют такой же недостаток. С другой стороны, в отсутствие специфических взаимодействий эти методы дают корректные результаты и менее трудозатратны по сравнению с прямым расчетом энергий. Алгоритм программы ToposPro [24] выдает межмолекулярную матрицу смежности, в точности соответствующую МКЧ.

Методика расчета

При расчете МКЧ в молекулярном кристалле в рассмотрение нужно включать 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).

Определение 1. Пусть в моносистемном кристалле центр масс каждой молекулы соединен ребрами с центрами масс n молекул, имеющих с ней потенциальную энергию взаимодействия

$$U_1, U_2, U_3, \dots, U_n,$$

причем $|U_1| > |U_2| > |U_3| > \dots > |U_n|$ (неравенство строгое: одному номеру может отвечать несколько молекул), а ребра образуют кристаллографическую сеть. Тогда для любого значения n найдется такое соотношение $1 \leq k \leq n$, что если из сети удалить все ребра, отвечающие значениям энергии U_k, U_{k+1}, \dots, U_n , то сеть станет несвязной. Контакт между данной молекулой и молекулой с порядковым номером $\max_{n \rightarrow \infty} k$ в ее окружении называется *критическим контактом* молекулы, а само значение $\max_{n \rightarrow \infty} k$ называется критическим энергетическим координационным числом без учета симметрически эквивалентных контактов и обозначается КЭКЧ' (со штрихом).

Говоря другими словами, 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). КЭКЧ' – наименьшее число межмолекулярных контактов среди наиболее сильных (по величине $|U|$), 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 может теоретически быть как больше, так и меньше, чем КЭКЧ. Правда, без учета симметрически эквивалентных контактов ККЧ и ЭКЧ тоже имело бы смысл писать со штрихом.

Определение 2. Пусть в моносистемном кристалле центр масс каждой молекулы соединен ре-

брами с центрами масс n молекул, имеющих с ней потенциальную энергию взаимодействия

$$U_1, U_2, U_3, \dots, U_n,$$

причем $|U_1| \geq |U_2| \geq |U_3| \geq \dots \geq |U_n|$ (неравенство нестрогое: одному номеру отвечает ровно одна молекула), ребра образуют кристаллографическую сеть и $U_{\text{крит}}$ – энергия критического контакта. Тогда порядковый номер k , для которого $|U_k| = |U_{\text{крит}}|$, называется критическим энергетическим координационным числом исходной молекулы с учетом симметрически эквивалентных контактов и обозначается КЭКЧ (без штриха).

В полисистемном кристалле неэквивалентные молекулы, занимающие разные орбиты, нужно рассматривать по отдельности. Поскольку они имеют неодинаковое координационное окружение, им могут отвечать неодинаковые КЭКЧ' и КЭКЧ (точно так же, как неодинаковые МКЧ). Критический контакт в этом случае будет для каждой независимой молекулы свой и он может связывать как две эквивалентные молекулы, так и две неэквивалентные. Более подробно это вопрос освещается в [25].

Определение 3. Пусть в молекулярном кристалле выделена кристаллографическая сеть, у которой степень вершин совпадает с МКЧ. Тогда сеть, которая получается из исходной путем удаления ребер, отвечающим $|U| < |U_{\text{крит}}|$, называется *критической сетью*.

В качестве примера рассмотрим кристаллическую структуру тетракозан-1,24-диола [26]. Молекулы центросимметричны, имеют линейную конформацию и упакованы плотнейшим образом в гидрофобные слои с индексами (002). Если соединить линиями центры масс ближайших друг к другу молекул, то получится плотнейший шаровой слой (рис. 2). Снаружи слоев с обеих сторон гидрофильные группы формируют цепи Н-связей, объединяя молекулы в плоские «листы» с индексами ($\bar{1}04$). Н-связь выступает в этой структуре критическим контактом 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

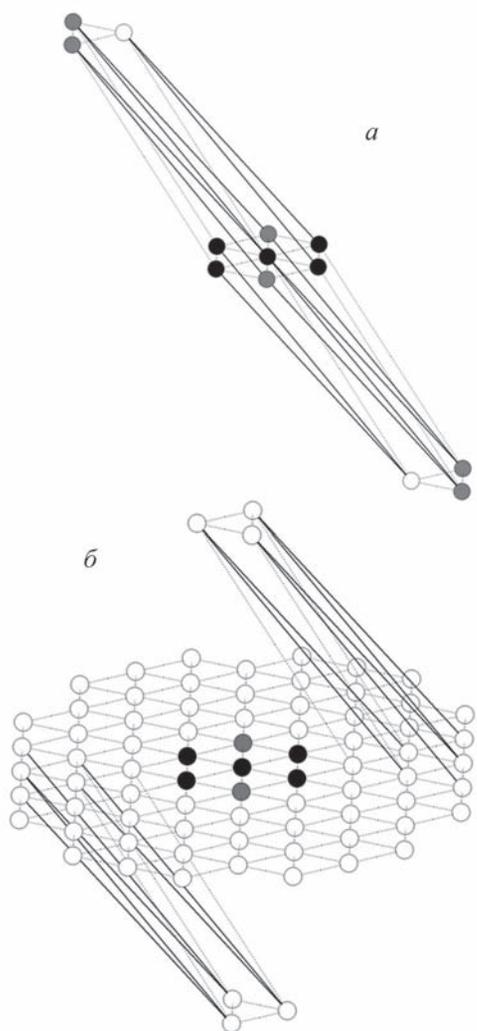


Рис. 2. Молекулярные координационные сферы в кристаллической структуре тетраозан-1,24-диола относительно геометрических центров молекул: *a* – первая координационная сфера, *б* – окружение в радиусе 24,2 Å. Черным цветом выделены центры наиболее прочно связанных молекул (ЭКЧ), серым цветом – центры молекул, включенных в расчет КЭКЧ. Н-связи показаны сплошной линией, ван-дер-ваальсовы контакты – пунктирной линией

молекулы показаны на рис. 2, *б*. Один из таких симметрически независимых контактов имеет $d = 23,6 \text{ \AA}$, другой – $d = 23,6 \text{ \AA}$, но оба не входят даже в двадцатку самых сильных контактов (энергия каждого $|U| < 0,2 \text{ кДж/моль}$). 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 выходят за пределы $2R$.

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, МКЧ имеет менее широкий разброс значений, чем КЭКЧ с учетом симметрически эквивалентных контактов, поэтому менее чувствительно к локальным особенностям кристаллической структуры, а также к размеру и форме молекул. Сравнение с другими видами КЧ приведено в табл. 1. 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 (самые прочные) и вторичных (менее прочные) ансамблях наиболее прочно связанных молекул (молекулярных агломератах). Единственное КЧ, которое игнорирует присутствующие в кристалле молекулярные агломераты, это ККЧ. По определению [9], без учета симметрически эквивалентных контактов ККЧ – инвариант структурного класса кристалла. Однако с учетом таковых ККЧ не инвариантно, потому что выбор порождающих кристаллическую структуру контактов без учета энергий далеко не однозначен и приводит к минимальным сетям [27].

Выбор углеводов в качестве объектов исследования обусловлен тем, что во многих структурах отсутствуют специфические взаимодействия, что упрощает расчет энергии межмолекулярного взаимодействия и сравнение межмолекулярных контактов по силе. Кристаллические структуры углеводов состава $C_{<11}H_{>0}$ отбирали по банку данных CSD ver. 5.38 (с обновлениями). Задав дополнительные ограничения, мы сформировали две выборки структур (ЦС и неЦС). Общие ограничения для структур обеих выборок: число химически уникальных частиц равно 1, R-фактор $\leq 10\%$, отсутствие разупорядоченностей. Частные ограничения для выборки ЦС: $Z' < 1$; пространственная группа centrosymmetric. Эти два условия, в соответствии с правилом centrosymmetricности Китайгородского [8], в большинстве случаев означают наличие у молекулы центра инверсии. Частное ограничение для выборки неЦС: $Z' = 1$.

В выборке ЦС после отсеивания 19 учетных записей, в которых молекулы оказались нецентросимметричными, осталось 89 кристаллических структур. Некоторые учетные записи отвечали полиморфным модификациям одного углеводорода, а также одной и той же модификации,

Т а б л и ц а 1

Сравнительная характеристика КЧ органических молекул в кристалле (все с учетом симметрически эквивалентных контактов)

КЧ	Типичные значения	Что характеризует
МКЧ	12, 14, 16	тип упаковки молекул
ККЧ	2–6	структурный класс (пространственная группа и перечень занятых орбит)
ЭКЧ	2, 4	первичные молекулярные агломераты
КЭКЧ	4–10	первичные + вторичные молекулярные агломераты

отснятой разными авторами и/или при разных условиях (структуры бензола, нафталина и др.). Без учета повторов общее число кристаллических структур в ЦС составило 40. Локально-центросимметричные системы Делоне, как уже было сказано, обладают наименьшим из возможных радиусов правильности ($2R$). В выборке неЦС первоначально содержалось 64 структуры, из которых после отсеивания повторов осталось 54 структуры.

Расчет энергии межмолекулярного взаимодействия и энергии кристалла проводили по стандартной методике в атом-атомном приближении с использованием потенциала 6-ехр с параметрами Филиппини–Гавецотти [22]. 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, что сильно упрощает традиционный расчет. По результатам расчета энергии межмолекулярного взаимодействия определяли критический контакт данной молекулы, а также величины потенциальной энергии кристалла (U_{Σ}), потенциальной энергии молекулы вместе с первой координационной сферой ($U_{МКЧ}$) и потенциальной энергии критического кластера ($U_{КЭКЧ}$), содержащего только часть координационной сферы с $|U| \geq |U_{крит}|$.

Для исследования локального окружения молекулы, расчета МКЧ и анализа топологии использовали программу ToposPro [24]. После построения матрицы смежности молекулы стягивались в геометрический центр с сохранением смежности. Определялись исходный топологический тип молекулярной сетки и упрощенный (критический) топологический тип.

По выборке ЦС телесные углы Ω_i и значения энергии $|U_i|$ продемонстрировали одинаковый порядок убывания, поэтому для построения критических сетей по следующей выборке (неЦС) анализировались только значения Ω_i . В отсутствие Н-связей и других сильноспецифических взаимодействий этот модифицированный подход можно использовать для анализа и других серий кристаллических структур.

В работах, посвященных молекулярным кристаллам [3–5], тоже выделялись упрощенные сети, в которых пренебрегали межмолекулярными взаимодействиями с малыми телесными углами, что по сути соответствует самым слабым взаимодействиям. Новизна нашей идеи состоит в том, что предлагается упростить сети немного по-другому: вместо значений энергии (или телесных углов) ориентироваться на симметрию, оставляя в упрощенной сети то минимальное число взаимодействий, которое необходимо для формирования данного кристалла. Как показывают текущие результаты (см. следующий раздел), между перечнем пренебрежимо слабых взаимодействий в координационной сфере молекулы и перечнем взаимодействий, которыми можно пренебречь по соображениям симметрии, нет взаимно однозначного соответствия. От критической сети можно ожидать закономерностей, аналогичных полинговским правилам парсимонии (это обсуждается в следующем разделе).

Результаты и обсуждение

Центросимметричные углеводороды

Полученные для центросимметричных (ЦС) углеводородов результаты топологического анализа представлены на рис. 3, а и 4, а.

Среди 40 уникальных кристаллических структур у одной МКЧ = 10 (топология **bct**),

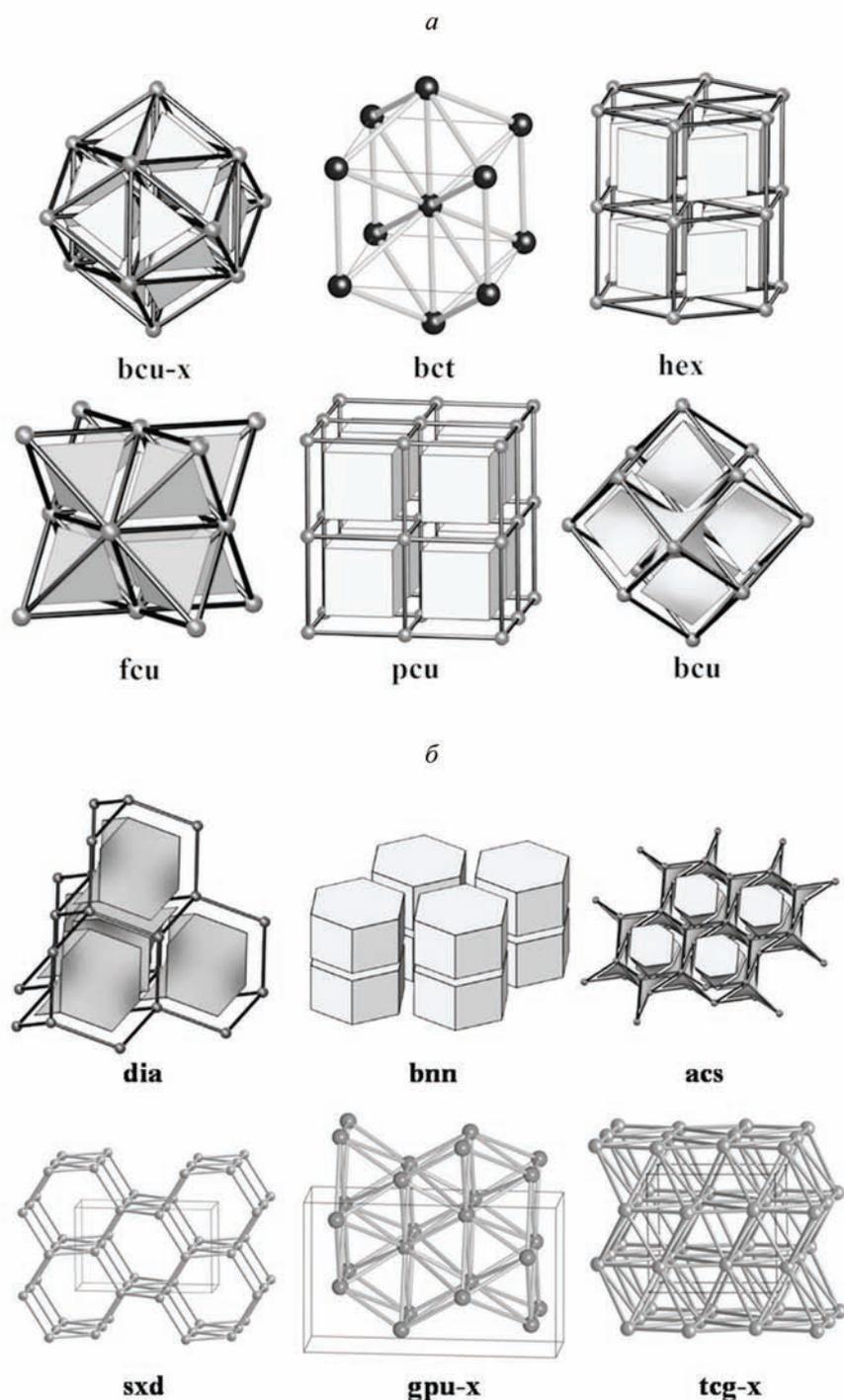


Рис. 3. Топологические типы углеводородов, характерные для центросимметричных (*a*) и нецентросимметричных (*b*) молекул

у шести МКЧ = 12 (**fcu**), у трех МКЧ = 16 (не обозначаемый топологический тип) и у тридцати структур МКЧ = 14 (**bcu-x** и не обозначаемые типы). Две сетки, не имеющие стандартных обозначений в базе данных сеток, поставляемой вместе с ToposPro, упоминаются в расширенной базе данных Topostust с временными

именами **14T3** и **16T3**. Одна из сеток не упоминается и обозначена нами **16Tnew**. Встречается она в структуре диспиро(2.1.2.1)октана с CSD-рефкодом HIPXUZ [28]. Эта сеть имеет сравнительно высокий топологический индекс $TD_{10} = 6911$, рассчитываемый как сумма узлов сетки в первых десяти координационных сфе-

рах. Однако для КЧ = 16 такое высокое значение TD_{10} не является необычным в отличие от сеток с меньшим КЧ. Например, для КЧ = 10 известна сеть **ten** с близким значением $TD_{10} = 6747$ [29].

Пространственные группы кристаллических структур: $P2_1/c - 21$ (в разных установках), $P1 - 7$, $Pbca - 6$, $C2/c - 2$, $C2/m$, $Cmce$, $R\bar{3}m$, $Pa\bar{3} -$ по одной. Занятые молекулами орбиты: $\bar{1} - 36$, $2/m - 2$, $\bar{3}$ и $\bar{3}m -$ по одной. Среди не уникальных кристаллических структур больше всего повторов имеют нафталин и бензол. У бензола два полиморфа с центросимметричными молекулами: $Pbca$, $Z = 4$ (6 структур) и $P2_1/c$, $Z = 2$ (4 структуры). У нафталина 28 структур, относящихся к классу $P2_1/c$, $Z = 2$.

Среднее значение энергии кристалла

$$\langle U_{\Sigma} \rangle = -75,2 \text{ кДж/моль,}$$

$$SD = 2,2 \text{ кДж/моль.}$$

Среднее значение энергии молекулы с ближайшим окружением

$$\langle U_{\text{МКЧ}} \rangle = -66,5 \text{ кДж/моль,}$$

$$SD = 2,1 \text{ кДж/моль.}$$

Среднее значение энергии критического кластера $\langle U_{\text{КЭКЧ}} \rangle = -59,8$ кДж/моль,

$$SD = 1,7 \text{ кДж/моль.}$$

Среднее значение радиуса правильности системы Делоне $\langle R \rangle = 5,54 \text{ \AA}$, $SD = 0,03 \text{ \AA}$.

Таким образом, при небольших геометрических отличиях различия в энергии невелики.

Впрочем, среди проанализированных структур есть примеры, в которых эти различия более кардинальны. В структурах *n*-бутана [30], снятых при 295 °С и разных значениях давления (2,50; 4,66 и 5,79 ГПа), энергия кристалла значительно различается: $U_{\Sigma} = -33,6$, $-22,3$ и $-13,8$ кДж/моль соответственно (рефкоды структур DUCKOV05, DUCKOV08 и DUCKOV09). Столь большое различие обусловлено тем, что по мере увеличения давления энергия некоторых взаимодействий меняет знак, превращая их в отталкивание. Это особенно хорошо видно при 5,79 ГПа, когда критический контакт выходит за пределы $2R = 7,10 \text{ \AA}$ не из-за сильной несферичности, а из-за отталкиваний нескольких ближайших друг к другу молекул. Энергия критического контакта $U_{\text{крит}} = -0,8$ кДж/моль, $d_{\text{крит}} = 7,59 \text{ \AA}$, однако он даже не входит в матрицу смежности исходной молекулы. Его функцию в матрице смежности выполняет контакт с $U = -0,7$ кДж/моль, $d = 6,91 \text{ \AA}$. В координационную сферу также входит контакт с $U = +0,8$ кДж/моль, $d = 4,19 \text{ \AA}$. Таким образом, в ущерб первой координационной сфере растет вторая, обеспечивая суммарный выигрыш в энергии. При переходе от 2,50 к 4,66 ГПа критический

топологический тип меняется с **hex** (DUCKOV05) на **10T15** (DUCKOV08), причем последний также обнаружен в структуре *n*-диэтинилбензола (ETYNBZ [31]).

Величина $U_{\text{МКЧ}}$ демонстрирует линейную зависимость от U_{Σ} . Единственный «выброс» приходится на структуру изомерного бензола 3,3'-бициклопропила (SUFMIP), снятую при температуре 103 К и давлении 1 атм [32]. Помимо структуры ацетилена (ACETYL02 [33], структурный тип сухого льда, **fcu**), эта структура единственная, в которой критическая топология совпадает с исходной (**bct**). Если не принимать во внимание указанный «выброс» (SUFMIP), то $U_{\text{МКЧ}} = (0,862 \pm 0,016) \cdot U_{\Sigma}$ ($\alpha = 0,05$), т.е. на долю контактов с молекулами за пределами ближайшего окружения приходится менее 1/6 U_{Σ} . Энергия критического кластера имеет гораздо больший разброс (рис. 6) и увеличивается с ростом КЭКЧ.

$$\text{При КЭКЧ} = 6 \quad U_{\text{КЭКЧ}} = (0,564 \pm 0,058) \cdot U_{\Sigma},$$

$$\text{при КЭКЧ} = 8 \quad U_{\text{КЭКЧ}} = (0,692 \pm 0,031) \cdot U_{\Sigma},$$

$$\text{при КЭКЧ} = 8 \quad U_{\text{КЭКЧ}} = (0,768 \pm 0,046) \cdot U_{\Sigma} \quad (\alpha = 0,05).$$

Как видно, значение $U_{\text{КЭКЧ}}$ редко опускается ниже 1/2 U_{Σ} .

В обзоре [34] выявлена следующая закономерность: топология MOF имеет тенденцию к наименьшей возможной вершинной и реберной транзитивности. Например, такие MOF, которые в качестве строительных блоков содержат два атома металла А и В и политопный линкер С, обязаны иметь как минимум два типа ребер (А–С и В–С). Поэтому минимально возможная транзитивность таких сеток (3,2). Этот тип транзитивности, в основном, и реализуется у соответствующих MOF. Авторы [34] проводят параллель с одним из полинговских правил парсимонии, согласно которому число неэквивалентных структурных единиц кристалла склонно к минимально возможным значениям. На основании вышесказанного было бы логично ожидать от моносистемных органических кристаллов преимущественной 1,1-транзитивности сеток. Однако наши наблюдения показывают, что это не совсем так. Даже упрощенные сетки, в которых удалены ребра, отвечающие межмолекулярным взаимодействиям с $|U| < |U_{\text{крит}}|$, часто имеют 1, *q*-транзитивность с $q > 1$. Например, **hex** и **bct** 1,2-транзитивны, хотя полностью преобладают у структур с соответствующим КЭКЧ. Однако замечено, что при заданном значении цикломатического числа (ЦЧ) фактор-графа всегда реализуется упрощенная сетка, в кото-

рой КЧ максимально. Или наоборот, при заданном КЧ (инцидентности вершин сетки), ее ЦЧ стремится к минимальному значению.

Так называемые минимальные n -периодические сети [35] имеют ЦЧ = n . По сути, ЦЧ показывает, в пространство какой максимальной размерности может быть вложена данная сеть. Склонность к $\min(\text{ЦЧ})$ при заданном КЧ означает тенденцию к наименьшей теоретически возможной периодичности, что тоже является своего рода принципом парсимонии. В отличие от небольших органических молекул, у кристаллических белков [5] ЦЧ, как правило, не минимально. Их критические сетки более сложные. Авторы [5] обратили внимание на то, что МКЧ у белков в среднем меньше, чем у небольших органических молекул. Можно также заметить, что при одинаковых МКЧ значения ЦЧ у белков и особенно у белковых димеров выше, чем у небольших молекул. Этот далеко не тривиальный факт отчасти проливает свет на то, почему белки гораздо хуже кристаллизуются.

Сеть критической топологии не может иметь степень вершины меньше, чем минимальные сети. Из 15 существующих 3-периодических минимальных сетей (ЦЧ = 3) ранее были выделены семь сетей, имеющих наложения вершин друг на друга (*collisions*) в барицентрических координатах [17]: при попытке деформировать сеть так, чтобы положение каждой вершины стало усредненным положением смежных ей вершин, некоторые вершины сливаются в одну. Такие сети невозможны в реальных кристаллических структурах. Остальные восемь сетей не имеют наложений вершин, однако одинаковая степень вершин только у пяти из них: **pcu** (КЧ = 6), **dia** (КЧ = 4), **cds** (КЧ = 4), **srs** (КЧ = 3) и **ths** (КЧ = 3). Как видим, условию ЦЧ = КЧ/2 удовлетворяет только **pcu**, поэтому среди критических топологий встретился только этот тип.

Нецентросимметричные углеводороды

У **неЦС**-структур величина $U_{\text{МКЧ}}$ демонстрирует такую же линейную зависимость от U_{Σ} , как у **ЦС**-структур:

$$U_{\text{МКЧ}} = (0,868 \pm 0,011) \cdot U_{\Sigma} \quad (\alpha = 0,05).$$

Энергия критического кластера имеет меньший разброс, чем в **ЦС**:

$$U_{\text{КЭКЧ}} = (0,545 \pm 0,031) \cdot U_{\Sigma} \quad (\alpha = 0,05),$$

но тоже увеличивается с ростом КЭКЧ, при этом редко опускаясь ниже $1/2 U_{\Sigma}$.

Полученные для **неЦС** результаты топологического анализа представлены на рис. 3, б и

4, б. Среди отсеянных структур были модификации кристаллического пропана с рефкодами JAYDU101-06, отснятые при разных значениях давления [30]. Хотя эти структуры неодинаковы, было решено отказаться от их анализа из-за сильных отталкиваний и высокой U_{Σ} . Неупрошенные и критические топологические типы у **неЦС** более разнообразны, чем у центросимметричных углеводородов. Встречаются нечетные КЧ = 13 (16 структур; более чем у половины из них тип **bcu-x-13**, дефектная разновидность **bcu-x**). У четырех структур КЧ = 12 (**fcu**). Больше всего структур с КЧ = 14 (30 структур; у половины из них тип **bcu-x**, семь имеют тип **gpu-x**, встречается также **tcg-x** и неклассифицированные типы). По сути, **gpu-x** представляет собой простую гексагональную кладку (**hex**), у которой гексагональные слои попарно сближены так, что КЧ возрастает на 6. Две структуры имеют КЧ = 14 + 2, одна из них сводится к **bcu-x**, другая – к неклассифицированному типу **14T65**. У структуры 1-циклопропилидендиспиро(2.0.2.1)гептана (NADWIY [36]) КЧ = 14 + 1, и ее топология сводится к **14T34**. У структуры другого спиросоединения, спиро(2.4)гепта-4,6-диена, изученного той же научной группой (NICREW [37]), КЧ = 13 + 2, но ее топология не сводится ни к одной из известных для КЧ = 13 или КЧ = 15. Отчасти это объясняется тем, что база данных Topcryst пока пополняется в основном типами с более распространенным КЧ = 14. Однако для структуры спиропентана (VAJGOC [38]) с КЧ = 13 + 1 в этой базе нет соответствующей топологии не только для КЧ = 13, но и для КЧ = 14. Эта совершенно новая топология (**14Tnew**) включена в табл. 2 для сравнения с другими типами при КЧ = 14. Эта сеть имеет симметрию $R\bar{3}$ и 1,8-транзитивна, но, как показала оптимизация в программе Systre [39], у нее существует вложение с наивысшей симметрией $R\bar{3}c$ и 1,6-транзитивностью.

Критические топологии у **неЦС** также более разнообразны, чем у **ЦС**. Если в **ЦС** КЭКЧ принимало только значения 6, 8, 10 и 12, то в **неЦС** от 4 до 10 включительно. Однако примеров с высокими значениями КЭКЧ во втором случае мало: по два на КЭКЧ = 8 (**hex**) и 10 (**bct**), а также всего один с КЭКЧ = 9 (**nci**, см. рис. 4, б). Тип **nci**, как и **gpu-x**, можно считать производным от **hex**, но еще больше похож на него производный **hex** (КЭКЧ = 7) в структуре циклопропилидендиспиро(2.2)пентана NADWEU [36]. Самыми представительными среди критических топологий **неЦС** оказался тип алмаза (**dia**, 9 структур),

Т а б л и ц а 2

Топологические типы при МКЧ = 14 у углеводородов в порядке возрастания TD₁₀

Топологический тип	Точечный символ	Координационная сфера					TD ₁₀
		1-я	2-я	3-я	4-я	5-я	
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
14T34	$3^{33}.4^{51}.5^7$	14	53	117	208	324	4996
14T6	$3^{36}.4^{45}.5^{10}$	14	53	120	213	335	5138
14Tnew	$3^{34}.4^{47}.5^{10}$	14	54	122	216	338	5201
14T65	$3^{33}.4^{51}.5^7$	14	54	122	218	342	5301
14T3	$3^{36}.4^{44}.5^{11}$	14	54	124	222	348	5373
14T8	$3^{36}.4^{44}.5^{11}$	14	54	126	226	354	5475

менее представительны **pcu**, **acs**, «однослойный графит» **bnn** (по 5 структур) и **sxd**, производный от **bnn** (6 структур).

Из-за невозможности нечетных значений МКЧ и КЭКЧ в ЦС более корректным представляется сравнивать у двух выборок МКЧ' (рис. 5, а) и КЭКЧ' (рис. 5, б). Из этих гистограмм следует, что у структур **неЦС** в среднем больше уникальных контактов в координационной оболочке, чем у структур **ЦС**, но примерно столько же уникальных критических контактов. Максимум распределения у **ЦС** и **неЦС** приходится на КЭКЧ' = 3, однако у **ЦС** левый хвост распределения длиннее правого, а у **неЦС** наоборот (рис. 5, б), так что несимметричные углеводороды все же тяготеют к большему КЭКЧ'. При этом чисто структур с ΔККЧ = (КЭКЧ' – ККЧ') среди **неЦС** убывает в интервале от 0 до 2, тогда как среди **ЦС** при переходе от 0 до 1 растет, а затем убывает (рис. 5, в). Все вместе указывает на то, что **ЦС**-структуры отвечают меньшим значениям ККЧ. Этот факт является не следствием центросимметричности пространственных групп (наличие центра инверсии само по себе не влечет уменьшения ККЧ [10]), а следствием того, что центр инверсии входит в нечеткое порождающее подмножество группы [40, 41], и если молекула его уже занимает, кристаллу требуется меньше порождающих элементов. Пространственные группы у **неЦС**: $P2_1/c - 26$ (в разных установках), $P\bar{1} - 8$, $Pbca - 7$, $P2_12_12_1 - 5$, $P2_1, Pca2_1, Pbcn$ – по две, $Pna2_1, Pccn, R\bar{3}, I4_1cd$ – по одной. Среднее значение <ККЧ> равно 2,13 у **ЦС** и 2,98 у **неЦС**. Среди **неЦС**-углеводородов есть две пары струк-

тур одного и того же вещества, у которых расчет привел к одному неупрощенному типу, но разным критическим топологическим типам. Первая пара – структуры циклопента-1,3-диена CPENAD [42] и CPENAD01 [43]. Структура CPENAD была отснята примерно на 30 лет раньше при комнатной температуре и имеет более высокий R-фактор (10% против 5,5%), поэтому менее достоверна. Другая пара соответствует структурам стирола ZZZTKA01 [44] и ZZZTKA02 [45], данные по которым опубликованы в одном номере журнала и одинаково достоверны (R-фактор 3,8%), но съемку проводили при разной температуре (83 и 120 К соответственно). Исходному типу **bcu-x** этой пары отвечают критические типы **osf** и **vcg** соответственно. Эти типы во многом сходны (оба 1,4-транзитивны, КЧ = 7, ЦЧ = 11), но имеют разную топологическую плотность (TD₁₀ = 2008 и TD₁₀ = 2306 соответственно). Таким образом, критическая топология достаточно чувствительна к температуре.

Распределение структур по относительным размерам координационных сфер d/R для выборок **ЦС** (рис. 6, а) и **неЦС** (рис. 6, б) тоже выглядит по-разному (d – радиус координационной сферы, определяемый по наибольшему расстоянию до центра масс соседней молекулы из числа тех, что включены в координационную сферу). Значения $d_{МКЧ}$ и $d_{КЭКЧ}$ соответствуют радиусам первой и критической координационной сфер. У первой выборки заметно острее распределение для $d_{МКЧ}$, у второй немного острее для $d_{КЭКЧ}$. Интервалы значений d/R у выборок отличаются не сильно: с точностью до десятых у **ЦС**

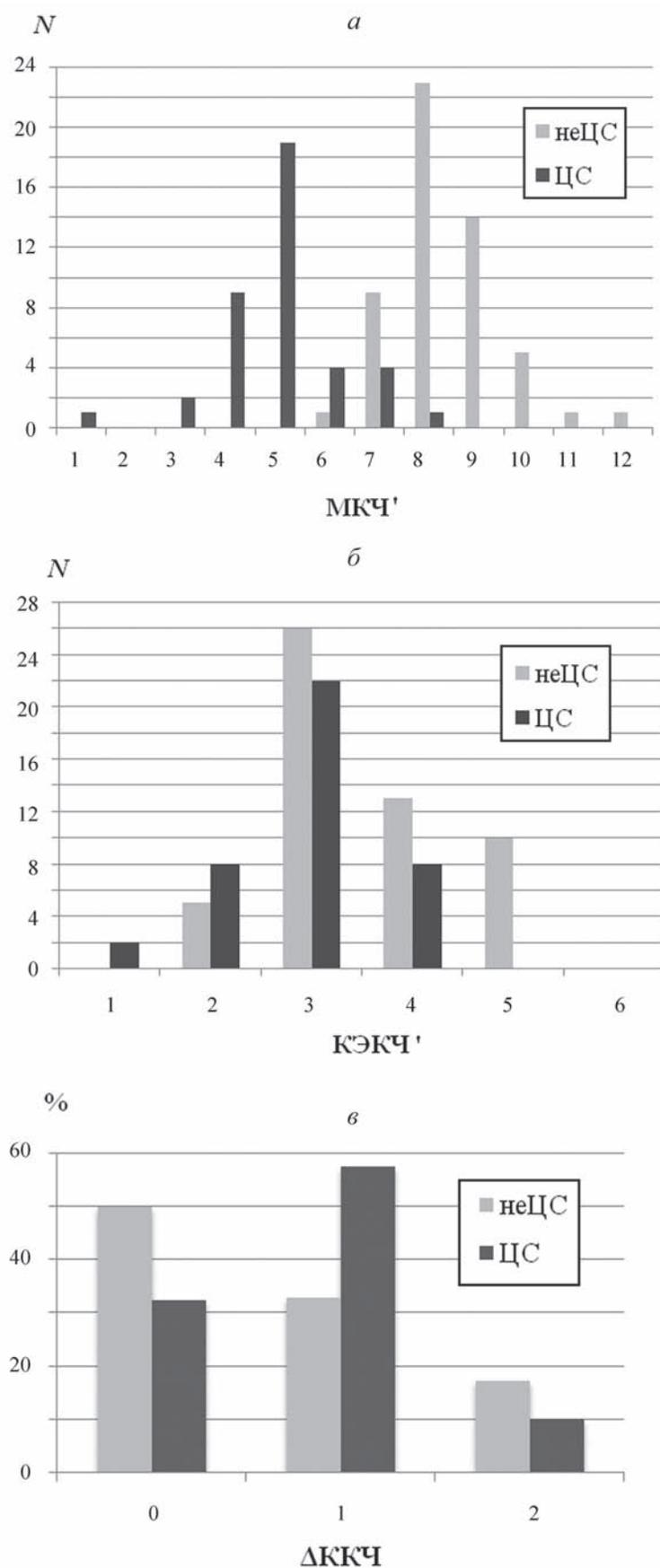


Рис. 5. Число структур (N) с центросимметричными (ЦС) и нецентросимметричными (неЦС) молекулами углеводородов для разных МКЧ' (а) и КЭКЧ' (б). Распределение структур по $\Delta\text{ККЧ} = \text{КЭКЧ}' - \text{ККЧ}$ (в)

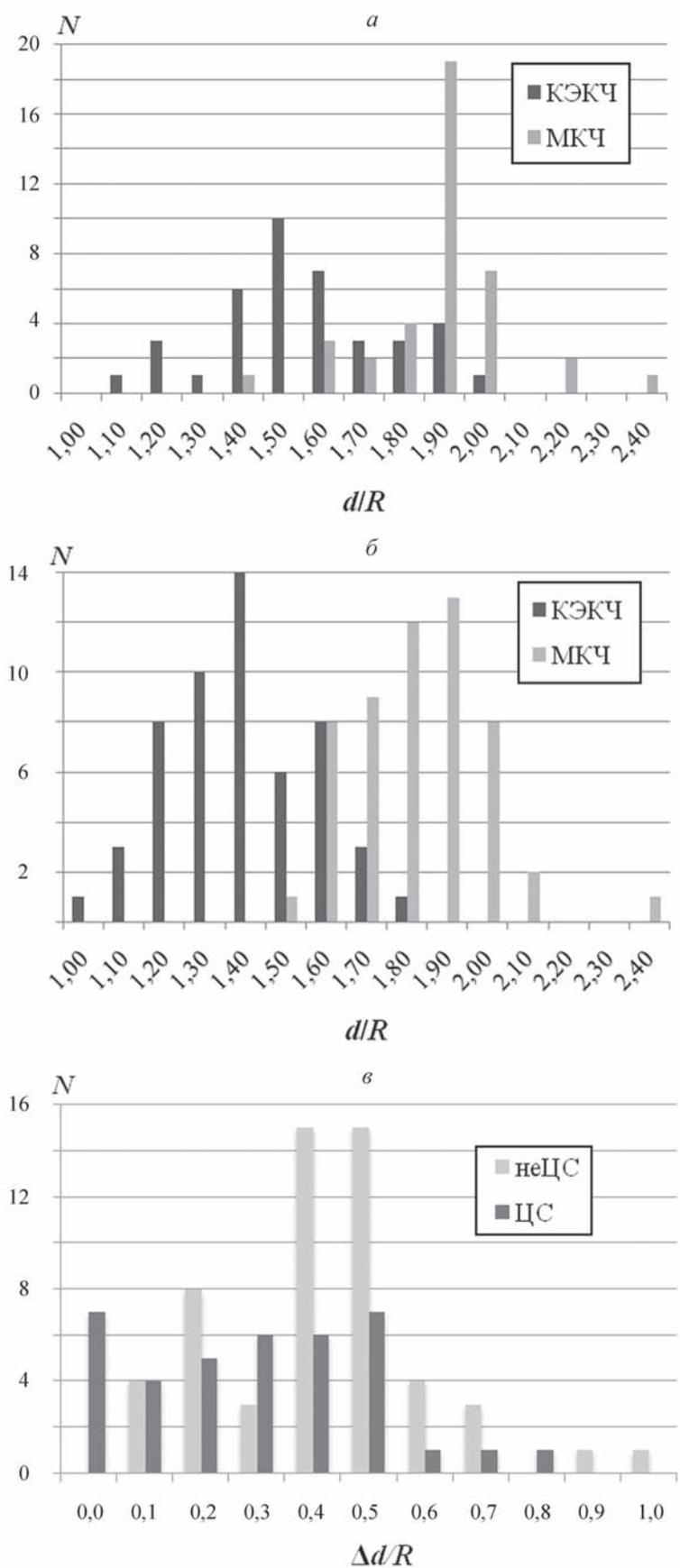


Рис. 6. Число структур (N) с различными значениями $d_{\text{КЭКЧ}}/R$ и $d_{\text{МКЧ}}/R$ с точностью до десятых среди углеводородов с центросимметричными (а) и нецентросимметричными (б) молекулами. Распределение структур по $\Delta d/R$, где $\Delta d = d_{\text{МКЧ}} - d_{\text{КЭКЧ}}$ (в)

$1,4R \leq d_{\text{МКЧ}} \leq 2,4R$; $1,1R \leq d_{\text{КЭКЧ}} \leq 2,0R$, у **неЦС** $1,5R \leq d_{\text{МКЧ}} \leq 2,4R$; $1,0R \leq d_{\text{КЭКЧ}} \leq 1,8R$. Исходя из определения системы Делоне, $d_{\text{МКЧ}}/R > 2$ может быть только в том случае, если молекулы существенно асферические, когда короткие контакты формируются далеко отстоящими от центра масс фрагментами молекулы. В обоих выборках по три таких структуры. В **ЦС** это уже упоминавшийся *n*-диэтилбензол (ETYNBZ [31]), а также изомерный диспиро(2.1.2.1)октану НРХУЗ бициклобутилен IDOREY [46] и окта-2,4,6-триин OSTRNE [47]. В окта-2,4,6-триине самое большое значение $d_{\text{МКЧ}}/R$ равно 2,4. Эта структура была расшифрована еще в 50-е годы прошлого века, и положения атомов Н в ней не определены. После локализации атомов Н нами был проведен расчет энергии для самого длинного контакта ($-11,7$ кДж/моль, HF/3–21G), который отвечает $d_{\text{МКЧ}} = 12,66$ Å (рис. 7, а), при том что $R = 5,27$ Å. Этот контакт связывает молекулы, отстоящие друг от друга на трансляцию вдоль *c*. Среди структур **неЦС** $d_{\text{МКЧ}}/R > 2$ имеют уже упоминавшиеся 1-циклопропилидендиспиро(2.0.2.1)гептан NADWIY [36], а также 1,1-диэтилциклопропан NICSAT [36] и тетрацикло(5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7})октан SADJEM [48]. У NADWIY наибольшее значение $d_{\text{МКЧ}}/R$ равно приблизительно 2,4; $d_{\text{МКЧ}} = 10,15$ Å (рис. 7, б), $U = -1,5$ кДж/моль (HF/3–21G). Этот контакт соединяет молекулы через центр инверсии $\bar{1}$ ($-1/2$; $1/2$; $1/2$).

За исключением структуры бензилиденциклопропана (NAFNIS [49]), у которой $d_{\text{КЭКЧ}} \approx 0,98R$, у остальных структур обоих выборок

$$R \leq d_{\text{КЭКЧ}} \leq d_{\text{МКЧ}} \leq 2R,$$

причем $d_{\text{МКЧ}} \geq 1,5R$. Конкретные значения d/R зависят, вероятно, от специфичности межмолекулярных взаимодействий. Значения $\Delta d = (d_{\text{МКЧ}} - d_{\text{КЭКЧ}})$ для структур обоих выборок распределены в интервале от 0 до R (рис. 6, в). Если просуммировать два распределения, наибольшему числу структур ($N = 22$) отвечает $\Delta d = 0,5R$, однако оба распределения асимметричны (лишь суммарно у 12 структур $\Delta d > 0,5R$). Более того, среди **ЦС** есть заметное число структур ($N = 7$), у которых $\Delta d \approx 0$, т.е. координационная сфера настолько компактна, что практически совпадает с критической.

В отличие от **ЦС**-структур, среди **неЦС** в большом количестве встречаются критические сети с $\text{ЦЧ} > \text{КЧ}/2$, и лишь у 18 **неЦС**-структур (рис. 4, б) ЦЧ имеет наименьшее возможное значение при данном КЧ . В половине случаев это сеть **dia** ($\text{КЧ} = 4$, $\text{ЦЧ} = 3$), которая в **ЦС** вообще не встречалась. Напомним, что у 3D-кристаллов ЦЧ не может быть меньше трех, иначе они не обладали бы 3D-периодичностью. В табл. 3 представлены все классифицированные в RCSR [19] критические сети из обоих выборок. Для нечетных $\text{КЧ} = 5$, $\text{КЧ} = 7$ и $\text{КЧ} = 9$ в RCSR нет типов, у которых ЦЧ было бы меньше, чем у типов, представленных в табл. 3. Для $\text{КЧ} = 5$ кроме **bnn** известны типы **fta**, **ftb**, **sqp** и **fnu**, у которых ЦЧ также равно 4. Для $\text{КЧ} = 7$ кроме **ose** и **sev** известны типы **kwh**, **oob** и **svk**, у которых $\text{ЦЧ} = 6$. Для $\text{КЧ} = 9$ кроме представленного **nci** известны

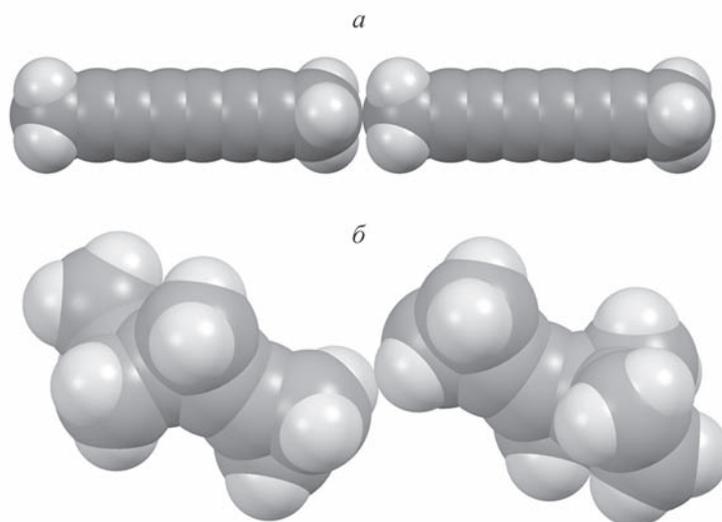


Рис. 7. Межмолекулярные контакты в системе ван-дер-ваальсовых радиусов по Бонди с $d/R \approx 2,4$ в **ЦС**-структуре окта-2,4,6-триина, вид вдоль $[010]$ (а) и в **неЦС**-структуре 1-циклопропилидендиспиро(2.0.2.1)гептана, вид вдоль $[221]$ (б)

Таблица 3

КЧ и ЦЧ критических p, q -транзитивных сетей

Топологический тип	КЧ	ЦЧ	p, q
fcu	12	6	1,1
bct	10	5	1,2
nci	9	8	1,4
bcu	8	4	1,1
hex	8	4	1,2
sev, ose	7	6	1,3
osf, vcg, vcn, vco, vmr	7	11	1,4
pcu	6	3	1,1
acs	6	5	1,1
sxd	6	5	1,3
sni	6	9	1,2
bnn	5	4	1,2
nov, noz	5	7	1,3
dia	4	3	1,1
sqp	4	4	1,2
sod	4	7	1,1

также **nse**, **nch** и **ncj**, у которых ЦЧ = 8. Причины отсутствия типов с ЦЧ = 3, ЦЧ = 4 и ЦЧ = 5 для КЧ = 5, КЧ = 7 и КЧ = 9 соответственно, еще предстоит выяснить. Но даже если учитывать все текущие наименьшие значения ЦЧ для этих КЧ как минимально возможные, на типы с большими значениями ЦЧ все равно приходится почти половина неЦС-структур (49%).

Заключение

Для поиска взаимосвязи между энергетическим (наиболее сильные контакты) и геометрическим (контакты, требуемые для формирования кристалла) аспектами использовался набор генераторов федоровской группы (выбор которого в общем случае неоднозначен). Кратчайшее расстояние между центрами масс молекул редко соответствует самому сильному межмолекулярному взаимодействию. Но даже если не брать во внимание длину межмолекулярных контактов, а опираться только на их энергию, получим, что далеко не всегда самые сильные взаимодействия в кристалле отвечают набору порождающих элементов пространственной группы. Идея исключить из рассмотрения некоторые слабые контакты, не вносящие боль-

шой вклад в общую энергию кристалла, сама по себе не нова. Однако новизна нашей идеи состоит в том, что предлагается упрощать сети по-другому: вместо значений энергий (или телесных углов) ориентироваться на симметрию, оставляя в упрощенной сети то минимальное число взаимодействий, которое необходимо для формирования данного кристалла. Получаемые упрощенные (или критические) сети примерно соответствуют каркасу опорных контактов по П.М. Зоркому [6–7], но, к сожалению, между перечнем пренебрежимо слабых взаимодействий в координационной сфере молекулы и перечнем взаимодействий, которыми можно пренебречь по соображениям симметрии, нет взаимно однозначного соответствия. Набор контактов, имеющих наибольшую энергию, часто избыточен с точки зрения симметрии кристалла, хотя избыточных контактов, как правило, один или два. Расстояние между центрами масс молекул, участвующих в критическом для формирования кристалла контакте, ни в одной из рассмотренных структур не превысило $2R$ (R – расстояние от центра масс молекулы до самой удаленной вершины его ПВД), в отличие от радиуса первой молекулярной координационной

сферы. Кроме того, от моносистемных органических кристаллов можно было ожидать преимущественной 1,1-транзитивности сетей. Однако наши наблюдения показывают, что это не так, особенно для нецентросимметричных молекул.

Информация о вкладе авторов: А.М. Банару разработал методику расчета. Оба автора участвовали в обработке данных и в обсуждении результатов.

Конфликта интересов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Китайгородский А.И.* Органическая кристаллохимия. М., 1955.
2. *Зоркий П.М.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 966.
3. *Peresyupkina E.V., Blatov V.A.* // Acta Crystallogr. 2000. Vol. B56. P. 1035.
4. *Blatov V.A.* // Cryst. Rev. 2004. Vol. 10. P. 249.
5. *Carugo O., Blatova O.A., Medrish E.O., Blatov V.A., Proserpio D.M.* // Sci. Rep. 2017. Vol. 7. P. 13209.
6. *Зефиоров Ю.В., Зоркий П.М.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1978. Т. 19. С. 554.
7. *Зоркий П.М., Зефиоров Ю.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1972. Т. 13. С. 590.
8. *Гринева О.В.* // Журн. структ. химии. 2017. Т. 58. С. 390.
9. *Банару А.М.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2009. Т. 50. С. 100.
10. *Лорд Э.Э., Банару А.М.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2012. Т. 53. С. 81.
11. *Banaru A., Kochnev A.* // Studia UBB Chemia. 2017. Vol. LXII. P. 121.
12. *Делоне Б.Н., Долбиллин Н.П., Штогрин М.И., Галиулин Р.В.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. С. 19.
13. *Галиулин Р.В.* // Журн. выч. мат. и мат. физ. 2003. Т. 43. С. 790.
14. *Baburin I.A., Bouniaev M., Dolbilin N., Erokhovets N.Yu., Garber A., Krivovichev S.V., Schulte E.* // Acta Crystallogr. 2018. Vol. A74. P. 616.
15. *Dolbilin N.* // Struct. Chem. 2016. Vol. 27. P. 1725.
16. *Klee W.E.* // Cryst. Res. Technol. 2004. Vol. 39. P. 959.
17. *Vonneau C., Delgado-Friedrichs O., O'Keeffe M., Yaghi O.M.* // Acta Crystallogr. 2004. Vol. A60. P. 517.
18. *Блатов В.А.* // Журн. структ. химии. 2009. Т. 50. С. S166.
19. *O'Keeffe M., Peskov M.A., Ramsden S.J., Yaghi O.M.* // Accts. Chem. Res. 2008. Vol. 41. P. 1782.
20. *Blatov V., O'Keeffe M., Proserpio D.M.* // CrystEngComm. 2010. Vol. 12. P. 44.
21. *McKinnon J.J., Spackman M.A., Mitchell A.S.* // Chem. Eur. J. 1998. Vol. 4. P. 2136.
22. *Filippini G., Gavezzotti A.* // Acta Crystallogr. 1993. Vol. B49. P. 868.
23. *Прокаева М.А., Бабурин И.А., Серезжкин В.Н.* // Журн. структ. химии. 2009. Т. 50. С. 905.
24. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* // Cryst. Growth Des. 2014. Vol. 14. P. 3576.
25. *Гридин Д.М., Банару А.М.* // Журн. структ. химии. 2020. № 4 (принято к печати).
26. *Uno K., Ogawa Y., Nakamura N.* // Cryst. Growth Des. 2008. Vol. 8. P. 592.
27. *Банару А.М.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. С. 845.
28. *Boese R., Blaser D., Latz R., Baumen A.* // Acta Crystallogr. 1999. Vol. C55. P. 9900023.
29. *Hu J.-M., Blatov V.A., Yu B., Van Hecke K., Cui G.-H.* // Dalton Trans. 2016. Vol. 45. P. 2426.
30. *Podsiadlo M., Olejniczak A., Katrusiak A.* // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117. P. 4759.
31. *Ahmed N.A., Kitaigorodsky A.I., Sirota M.I.* // Acta Crystallogr. 1972. Vol. B28. P. 2875.
32. *Boese R., Blaeser D., Gleiter R., Pfeifer K.H., Billups W.E., Haley M.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. Vol. 115. P. 743.
33. *McMullan R.K., Kvick A., Popelier P.* // Acta Crystallogr. 1992. Vol. B48. P. 726.
34. *Li M., Li D., O'Keeffe M., Yaghi O.M.* // Chem. Rev. 2014. Vol. 114. P. 1343.
35. *Beukemann A., Klee W.E.* // Z. Krist. 1992. Vol. 201. P. 37.
36. *Boese R., Haumann T., Jemmis E.D. et al.* // Liebigs Ann. 1996. P. 913.
37. *Haumann T., Boese R., Kozhushkov S.I. et al.* // Liebigs Ann. 1997. P. 2047.
38. *Boese R., Blaeser D., Gomann K., Pfeifer K.H., Brinker U.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1989. Vol. 111. P. 1501.
39. *Delgado-Friedrichs O., O'Keeffe M.* // Acta Crystallogr. 2003. Vol. A59. P. 351.
40. *Banaru A.* // Cryst. Rep. 2018. Vol. 63. P. 1071.
41. *Banaru A.* // Cryst. Rep. 2018. Vol. 63. P. 1077.
42. *Liebling G., Marsh R.E.* // Acta Crystallogr. 1965. Vol. 19. P. 202.
43. *Haumann T., Benet-Buchholz J., Boese R.* // J. Mol. Struct. 1996. Vol. 374. P. 299.
44. *Yasuda N., Uekusa H., Ohashi Y.* // Acta Crystallogr. 2001. Vol. E57. P. o1189.
45. *Bond A.P., Davies J.E.* // Acta Crystallogr. 2001. Vol. E57. P. o1191.
46. *de Meijere A., Wenck H., Zollner S. et al.* // Chem.-Eur. J. 2001. Vol. 7. P. 5382.
47. *Jeffrey G.A., Rollett J.S.* // Proc. R. Soc. London, Ser. A. 1952. Vol. 213. P. 86.
48. *Seiler P., Belzner J., Bunz U., Szeimies G.* // Helv. Chim. Acta. 1988. Vol. 71. P. 2100.
49. *Roth W.R., Winzer M., Lennarte H.-M., Boese R.* // Chim. Ber. 1993. Vol. 126. P. 2717.

COORDINATION NUMBERS AND THE TOPOLOGY OF CRYSTALLINE HYDROCARBONS

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

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

Different types of a coordination number in molecular crystals are discussed. Monosystem crystal structures of hydrocarbons are used as examples to investigate interrelationship between the parameter R of a Delanay system, coordination numbers, topology types, and intermolecular interaction energies.

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

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