

УДК 548.31

НОВЫЙ КРИТЕРИЙ КОНФОРМАЦИОННОГО ПОЛИМОРФИЗМА

© 2012 г. В. Н. СЕРЕЖКИН, Л. Б. СЕРЕЖКИНА

Самарский государственный университет

E-mail: serezhkin@ssu.samara.ru

Поступила в редакцию 04.10.2010 г.

С помощью молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле проведен анализ невалентных взаимодействий в 29 структурах кристаллов соединений состава $C_aH_bN_cO_d$ (салицилальдоксим, глицин и 2,4,6,8,10,12-гексаазаизоэвюрцитан), обладающих полиморфизмом. Установлено, что каждому конформационному полиморфу отвечает уникальное сочетание типов реализующихся внутри- и межмолекулярных невалентных контактов. Показано, что для выявления конформационных полиморфов может быть использован критерий, учитывающий общее число внутримолекулярных невалентных контактов и их распределение в зависимости от природы соседних атомов и ранга граней молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, конформационные полиморфы, различие структуры кристаллов которых обусловлено только слабыми невалентными взаимодействиями, в общем случае обладают разными физико-химическими свойствами, в частности фото-, термо- или механохромными [1]. Химический состав молекул в кристаллах полиморфов одинаков и поэтому они являются идеальными объектами для исследования взаимосвязей “структура – свойство”. Однако выяснилось, что даже при наличии детальных кристаллоструктурных данных общепринятые методы кристаллохимического анализа часто не в состоянии объяснить причины резкого различия свойств полиморфов, иногда образующихся при практически одинаковых термодинамических условиях. Более того, как отмечает Бернштейн [1, с. 213], до сих пор отсутствует надежное и однозначное правило, позволяющее признать вещества конформационными полиморфами. Такая ситуация обусловлена целым рядом причин, в том числе и тем, что при классическом кристаллохимическом анализе обычно рассматриваются лишь те невалентные взаимодействия, которые принято считать важными или значимыми.

Цель данной работы состоит в том, чтобы изучить возможность использования параметров молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) в качестве критерия наличия конформационного полиморфизма. В качестве объектов исследования были выбраны салицилальдоксим ($C_7H_7NO_2$), глицин ($C_2H_5NO_2$) и 2,4,6,8,10,12-гексаазаизоэвюрцитан ($C_6H_6N_{12}O_{12}$), особенности структуры кристаллов которых активно изучаются в последние годы.

МЕТОДИКА КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В соответствии с [2], в рамках метода молекулярных ПВД (ММПВД) для каждого вещества на основе первичных кристаллоструктурных данных (пространственная группа, параметры элементарной ячейки и координаты базисных атомов) с помощью комплекса программ TOPOS [3] и метода пересекающихся сфер [4] определяются координационные числа всех t кристаллографически разных атомов A_i ($i = 1, 2, 3, \dots, j, \dots, t$) и устанавливаются основные характеристики соответствующих им атомных ПВД. Такими характеристиками являются площадь (s_{ij}) каждой грани полиэдра и объем пирамиды (v_{ij}), в основании которой лежит общая грань ПВД атомов A_i и A_j , а в вершинах находится ядро атома A_i или A_j . Одновременно определяется ранг граней (РГ) ПВД, который указывает минимальное число химических связей между соответствующими атомами A_i и A_j . Далее численное значение РГ указывается в виде надстрочного индекса x в символах типа ${}^x s_{ij}$ или ${}^x v_{ij}$. Как известно [2, 5], в структуре кристаллов любого вещества в зависимости от значения РГ парные межатомные взаимодействия $A_i - A_j$ могут принадлежать одному из трех возможных типов: грани с РГ=1 эквивалентны химическим связям, все грани с РГ > 1 соответствуют внутримолекулярным невалентным взаимодействиям, а грани с РГ = 0 отвечают невалентным межмолекулярным взаимодействиям. На основе характеристик ПВД всех кристаллографически разных атомов в структуре кристалла можно установить параметры молекулярных ПВД, которые возникают в результате объединения ПВД атомов, входящих в состав одной молекулы. При таком объединении, которое можно рассматривать как “склеивание”

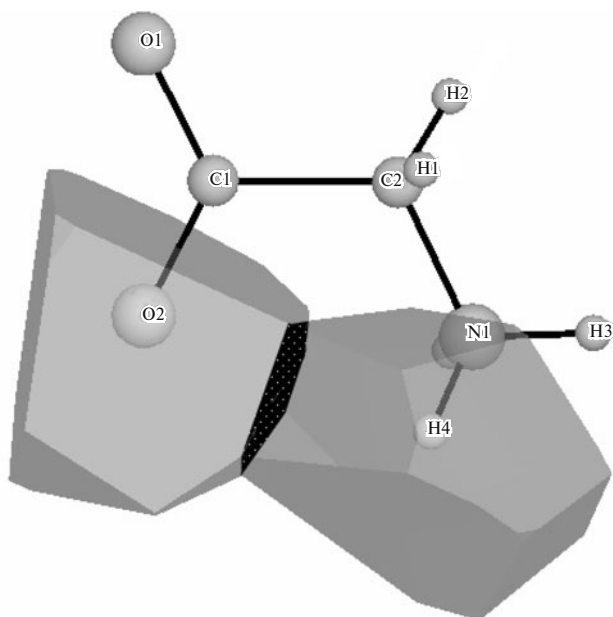


Рис. 1. Фрагмент молекулярного полиэдра Вороного–Дирихле в структуре кристаллов α -глицина {GLYCIN29}, содержащий ПВД атомов H4 и O2. Темной штриховкой выделена общая грань ПВД указанных атомов, отвечающая внутримолекулярному невалентному контакту с $PG = 4$ и $d(\text{H}\dots\text{O}) = 2.56 \text{ \AA}$. Здесь и далее в фигурных скобках указан код вещества в Кембриджской базе данных [6].

соприкасающихся ПВД по общим граням с $PG > 0$, исчезают все грани, которые эквивалентны химическим связям или внутримолекулярным межатомным взаимодействиям. Поэтому огранка молекулярного ПВД будет осуществляться только гранями с $PG = 0$, каждая из которых отвечает определенному контакту между двумя атомами соседних молекул. В качестве примера на рис. 1 показаны ПВД атомов H4 и O2 в структуре α -глицина {GLYCIN29}, общая грань которых отвечает внутримолекулярному контакту H/O с $PG = 4$, а на рис. 2 изображены молекулярные ПВД в структуре пяти полиморфов глицина.

С помощью программы InterMol комплекса TOPOS на основе данных о ${}^0s_{ij}$ и ${}^0v_{ij}$ для всех граней с $PG = 0$ можно установить два интегральных параметра молекулярных ПВД. Этими параметрами являются общая площадь (0S) всех граней ПВД атомов, содержащихся в одной молекуле, и суммарный объем пирамид (0V), в основании которых лежат грани с $PG = 0$, а в вершинах находятся ядра атомов молекулы. В рамках ММПВД величина 0S характеризует общую площадь поверхности молекулы, а 0V указывает объем той части электронной плотности молекулы, которая используется при межмолекулярных взаимодействиях, возникающих в кристаллическом веществе. Дополнительными параметрами молекуляр-

ных ПВД являются общее число всех граней с $PG = 0$ (0k) и кратчайшее и самое длинное (соответственно ${}^0d_{\min}$ и ${}^0d_{\max}$) расстояние между атомами соприкасающихся молекул. Для упрощения дальнейшего изложения, в соответствии с [2], условимся обозначать в общем случае невалентные контакты символом A/Z , в котором разделитель “/” отмечает наличие общей грани у ПВД атомов A и Z . Если в составе вещества присутствуют атомы нескольких (например, g) разных элементов, то в структуре кристаллов теоретически могут реализоваться невалентные взаимодействия $g(g+1)/2$ типов. Чтобы количественно оценить относительную роль межмолекулярных контактов разной природы, как и ранее [2], введем для каждого типа взаимодействий A/Z параметр Δ_{AZ} , показывающий их парциальный вклад (в процентах) в величину интегрального параметра 0V молекулярного ПВД. Например, в структурах кристаллов состава $\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d$ с $g = 4$ могут существовать межмолекулярные контакты только десяти ($4 \cdot 5 / 2 = 10$) типов, при этом в общем случае ${}^0\Delta_{\text{OO}} + {}^0\Delta_{\text{NO}} + {}^0\Delta_{\text{CO}} + {}^0\Delta_{\text{HO}} + {}^0\Delta_{\text{NN}} + {}^0\Delta_{\text{CN}} + {}^0\Delta_{\text{HN}} + {}^0\Delta_{\text{CC}} + {}^0\Delta_{\text{HC}} + {}^0\Delta_{\text{HH}} = 100$.

Особо подчеркнем, что ММПВД позволяет в единых позициях анализировать не только межмолекулярные, но и внутримолекулярные невалентные взаимодействия. Чтобы можно было легко различать однотипные параметры, в случае внутримолекулярных взаимодействий все они снабжены надстрочной численной меткой, указывающей ранг граней. Например, ${}^3\Delta_{\text{CO}}$ отражает парциальный вклад внутримолекулярных контактов C/O с $PG = 3$, параметр 1S равен общей площади всех граней с $PG > 1$ ПВД атомов, содержащихся в одной молекуле, 1V указывает суммарный объем всех пирамид, в основании которых лежат грани с $PG > 1$, а в вершинах находятся ядра атомов одной и той же молекулы, а 1k равен общему числу таких пирамид. Отметим, что хотя каждому межатомному контакту соответствуют две пирамиды с равным значением ${}^x s_{ij}$ (или ${}^x v_{ij}$), однако число граней с $PG > 1$ (или $PG = 1$) всегда в 2 раза меньше соответствующего значения 1k (или 1k), поскольку все такие грани и пирамиды принадлежат одной и той же молекуле. В то же время число граней с $PG = 0$ обязательно совпадает с 0k , поскольку молекулярный ПВД включает только одну из двух пирамид, отвечающих любому межмолекулярному контакту. По аналогии с 0V можно считать, что 1V характеризует объем той части электронной плотности молекулы, которая используется для реализации всех внутримолекулярных невалентных взаимодействий, существующих в молекулах в структуре кристаллического вещества. Заметим также, что объем молекулы (V_{mol}) в

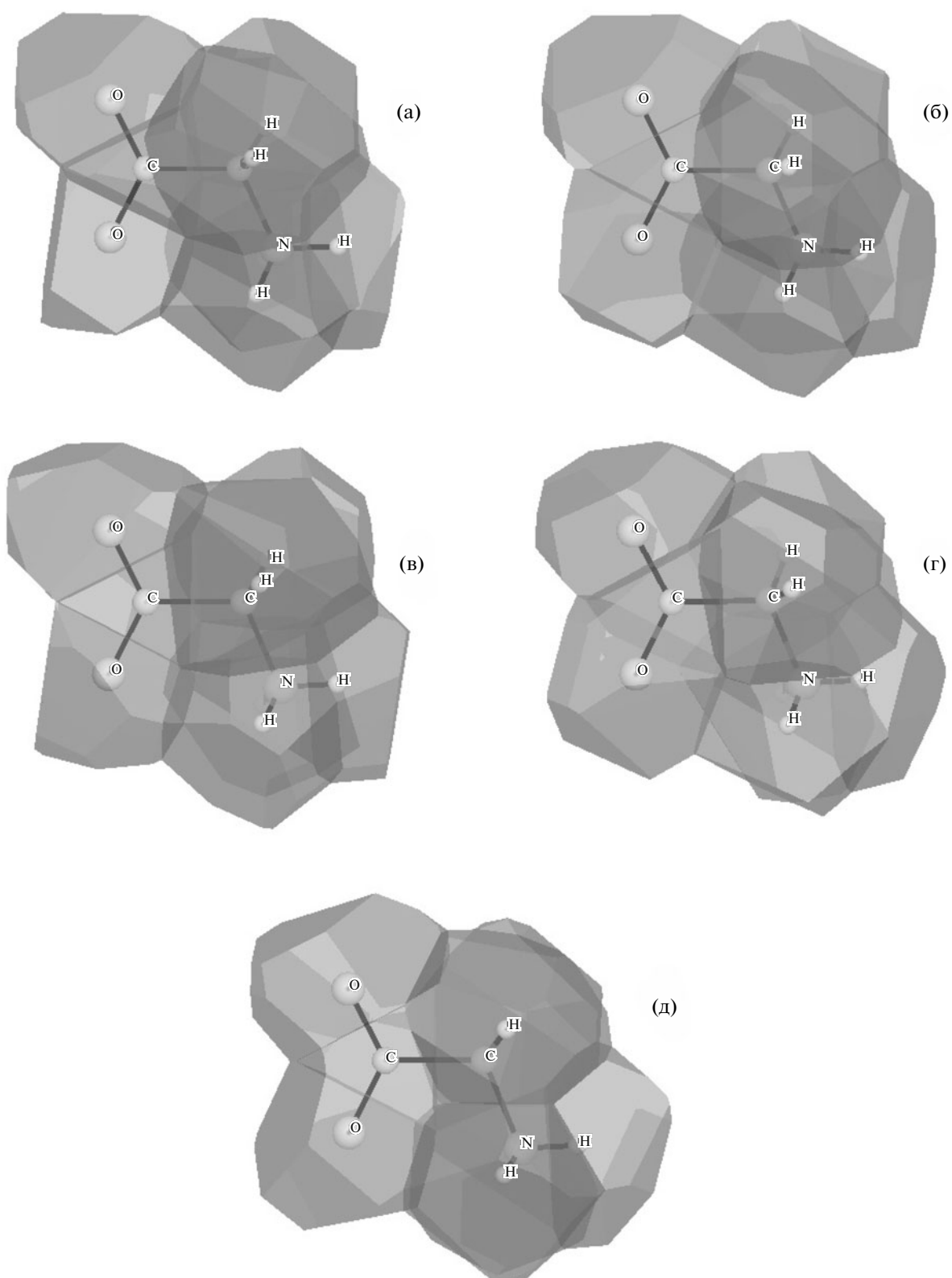


Рис. 2. Молекулярные полиэдры Вороного–Дирихле в структуре кристаллов α {GLYCIN29} (а), β {GLYCIN31} (б), γ {GLYCIN33} (в), δ {GLYCIN67} (г) и ϵ {GLYCIN68} (д) модификации глицина. Ориентация молекулы глицина на рис. 2а совпадает с изображенной на рис. 1.

структуре любых кристаллов определяется равенством $V_{mol} = {}^0V + {}^1V + {}^2V$.

С позиций ММПВД разные модификации вещества можно считать конформационными полиморфами, если молекулярные ПВД химически идентичных молекул в сравниваемых структурах кристаллов имеют разное число граней с $PG > 1$ либо (при совпадении 1k) грани, отвечающие внутримолекулярным контактам одного или нескольких типов A/Z , различаются реальными спектрами значений PG (например, в одном полиморфе грани C/O имеют ранг 2 и 3, в другом — только 2 или вообще отсутствуют). Чтобы иметь возможность кратко и количественно характеризовать различия такого рода, введем для каждого типа внутримолекулярных контактов A/Z параметр ${}^1\phi_{AZ}$, значение которого равно модулю разности числа пирамид, отвечающих этим контактам в двух сопоставляемых молекулярных ПВД, а также интегральный параметр ${}^1\Phi$, представляющий собой сумму ${}^1\phi_{AZ}$ для всех теоретически возможных типов внутримолекулярных контактов A/Z в одной молекуле. С учетом указанных параметров в структурах разных полиморфных модификаций молекулы имеют одинаковую конформацию только при условии (назовем его “критерием $k-\Phi$ ”), что для молекулярных ПВД этих молекул совпадают значения 1k и при этом ${}^1\Phi = 0$. Отметим, что если сравниваемые ПВД имеют разные значения 1k , то молекулы обязательно различаются топологией совокупности реализующихся внутримолекулярных невалентных контактов A/Z . В этом случае всегда ${}^1\Phi > 0$ и поэтому соответствующие структуры являются конформационными полиморфами, причем различие конформаций тем сильнее, чем больше величина ${}^1\Phi$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полиморфы салицилальдоксима. В настоящее время в Кембриджской базе данных [6] имеются сведения о структуре трех недавно изученных модификаций салицилальдоксима, которые авторы [7, 8] обозначили как полиморфы **I**, **II** и **III**. Первый полиморф (далее **S-I**) существует при стандартных условиях, второй (**S-II**) образуется при повышенном давлении (5.93 ГПа), а третий (**S-III**) — при температуре 150 К. Отметим, что авторы [7] отождествили изученный ими **S-I** с давно известным полиморфом (далее **S-0**), который был структурно охарактеризован в [9]. Поскольку при близких параметрах моноклинной ячейки (с точностью до десятых a , b , c и β соответственно равны 10.3, 5.0, 13.5 Å и 112.2° для **S-I** и 10.4, 5.1, 13.6 Å и 112.9° для **S-0**) полиморфы различаются ориентацией элементов симметрии (пр. гр. соот-

ветственно $P2_1/n$ и $P2_1/c$), то считаем **S-0** индивидуальной модификацией и далее рассматриваем ее одновременно с тремя остальными. Так как в обозначениях модификаций салицилальдоксима разными авторами отсутствует согласованность, во избежание недоразумений для всех полиморфов в табл. 1 указан код, под которым кристаллоструктурные и библиографические данные о веществе зафиксированы в базе данных [6].

Согласно имеющимся данным, объем одной молекулы в структурах полиморфов **S-0**, **S-I** и **S-III** отличается примерно на 1% от среднего значения 164(2) Å³ для этих модификаций (табл. 1), тогда как для существующего при высоком давлении **S-II**, как и следовало ожидать, V_{mol} резко понижен (почти на 18%). В то же время в структуре низкотемпературной модификации **S-III** V_{mol} больше, чем для **S-I** при стандартных условиях. Отметим, что в табл. 1 и 2 указаны параметры молекулярных ПВД в расчете на одну молекулу состава $C_7H_7NO_2$. Однако в структуре **S-III** в отличие от остальных модификаций салицилальдоксима имеется не одна, а две кристаллографически разные молекулы. Поэтому для **S-III** в табл. 1 и 2 указаны усредненные данные для двух разных молекул (далее **A** и **B**), которые, согласно [8], содержат соответственно атомы C1-C7 и C8-C14. Дополнительный анализ показывает, что в структуре **S-III** с позиций критерия $k-\Phi$ сосуществующие молекулы **A** и **B** представляют собой разные конформеры, поскольку их ПВД имеют разное число граней с $PG > 1$ (табл. 3). Хотя параметры 1k для молекул **A** и **B** (48 и 54) в **S-III** совпадают с установленными соответственно для **S-II** и **S-0** (табл. 3), во всех этих модификациях реализуются разные конформеры, поскольку соответствующие молекулярные ПВД различаются спектрами внутримолекулярных невалентных контактов. В качестве примера сравним молекулярные ПВД в структуре **S-II** и молекул **A** в **S-III**, имеющих одинаковое ${}^1k = 48$. На основании данных табл. 3 можно легко убедиться в том, что для граней с $PG > 1$ указанных ПВД $\phi_{OO} = \phi_{NN} = \phi_{CC} = 0$, $\phi_{NO} = \phi_{HO} = \phi_{CN} = \phi_{HN} = \phi_{HH} = 2$, $\phi_{CO} = 4$, $\phi_{HC} = 6$, что в сумме дает ${}^1\Phi = 20$. Аналогичное сравнение молекулярных ПВД для **S-0** и молекул **B** в структуре **S-III** (табл. 3) показывает, что для них ${}^1\Phi = 4$.

Имеющиеся данные свидетельствуют, что кристаллографически разные молекулы в структуре **S-III** различаются и совокупностью реализующихся межмолекулярных невалентных контактов. Например, взаимодействия C/O реализуются только между двумя соседними молекулами **A** либо молекулами **A** и **B**, однако они отсутствуют среди контактов двух соседних молекул **B** (табл. 3). В то же время для взаимодействий N/O (или C/N) ситуация диаметрально противоположна, поскольку такие контакты образуются только между

Таблица 1. Характеристики невалентных взаимодействий в структуре некоторых полиморфов с позиций ММПВД*

Номер полиморфа	Код в базе [6]	Пространственная группа	$V_{mol}, \text{Å}^3$	Литература	Межмолекулярные взаимодействия					Внутримолекулярные взаимодействия				
					0k	${}^0d_{min}, \text{Å}$	${}^0d_{max}, \text{Å}$	${}^0S, \text{Å}^2$	${}^0V, \text{Å}^3$	${}^>1k$	${}^>1d_{min}, \text{Å}$	${}^>1d_{max}, \text{Å}$	${}^>1S, \text{Å}^2$	${}^>1V, \text{Å}^3$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Полиморфы салицилальдоксима ($C_7H_7NO_2$)														
S-0	SALOXM	$P2_1/c$	165.6	[9]	192	1.99	4.13	193.8	98.2	54	1.77	2.75	62.5	22.6
S-I	SALOXM03	$P2_1/n$	162.3	[7]	188	2.02	4.10	190.8	97.2	52	1.77	2.77	58.8	21.4
S-II	SALOXM09	$P2_1/n$	126.1	[7]	198	1.83	3.80	173.2	75.7	48	1.68	2.88	33.9	12.7
S-III	SALOXM02	$P2_12_12_1$	162.9	[8]	203	1.99	4.29	190.1	95.5	51	1.77	3.26	60.9	21.8
Полиморфы глицина ($C_2H_5NO_2$)														
α	GLYCIN29	$P2_1/n$	77.5	[10]	86	1.79	3.93	110.5	47.7	52	1.54	2.73	49.1	16.7
β	GLYCIN31	$P2_1$	79.1	[10]	84	1.86	3.98	111.7	49.1	54	1.42	2.84	52.5	17.3
γ	GLYCIN33	$P3_1$	78.4	[10]	80	1.93	4.00	112.1	49.5	54	1.45	2.92	47.7	16.1
δ	GLYCIN67	$P2_1/a$	70.8	[11]	88	1.92	3.66	106.0	44.2	54	1.45	2.83	44.0	14.4
ϵ	GLYCIN68	Pn	68.4	[11]	94	1.74	3.60	104.4	43.0	50	1.44	2.66	41.1	13.5
Полиморфы 2,4,6,8,10,12-гексаазаизоюрцитана ($C_6H_6N_{12}O_{12}$)														
ϵ -1	PUBMUU14	$P2_1/n$	353.0	[12]	240	2.44	4.73	341.1	174.7	250	1.94	4.29	222.5	91.1
ϵ -2	PUBMUU05	$P2_1/n$	358.0	[6]	240	2.50	4.81	343.0	177.5	252	1.93	4.30	227.0	92.7
ϵ -3	PUBMUU13	$P2_1/n$	350.4	[12]	240	2.44	4.69	340.2	173.5	254	1.93	4.28	220.0	89.8
ϵ -4	PUBMUU02	$P2_1/n$	356.0	[13]	234	2.44	4.77	341.9	176.3	254	1.95	4.29	225.6	92.2
ϵ -5	PUBMUU15	$P2_1/n$	355.0	[12]	238	2.49	4.76	341.9	176.1	256	1.93	4.30	224.6	91.8
ϵ -6	PUBMUU12	$P2_1/n$	349.3	[12]	238	2.44	4.66	339.9	173.0	256	1.95	4.27	218.6	89.4
ϵ -7	PUBMUU16	$P2_1/n$	357.6	[12]	236	2.45	4.80	343.0	177.2	258	1.92	4.31	226.2	92.6
ϵ -8	PUBMUU18	$P2_1/n$	357.2	[14]	242	2.49	4.79	343.0	176.8	258	1.94	4.29	226.0	92.6
ϵ -9	PUBMUU19	$P2_1/n$	356.8	[14]	236	2.44	4.79	343.3	177.2	258	1.87	4.31	225.4	92.2
ϵ -10	PUBMUU17	$P2_1/n$	356.7	[14]	242	2.49	4.78	342.7	176.5	260	1.94	4.29	225.8	92.5
ϵ -11	PUBMUU20	$P2_1$	352.7	[14]	237	2.37	4.79	340.7	174.0	261	1.79	4.30	223.0	90.5
γ -1	PUBMUU	$P2_1/n$	379.7	[13]	238	2.47	5.19	349.7	185.8	262	1.91	4.46	256.8	104.9
γ -2	PUBMUU09	$P2_1/n$	375.4	[12]	242	2.40	5.04	348.2	183.4	262	1.95	4.43	252.0	103.0
γ -3	PUBMUU07	$P2_1/n$	372.5	[12]	242	2.38	4.98	347.6	181.8	264	1.97	4.41	248.2	101.7
γ -4	PUBMUU08	$P2_1/n$	373.7	[12]	242	2.37	5.01	347.8	182.3	264	1.96	4.42	249.9	102.3
γ -5	PUBMUU11	$P2_1/n$	380.0	[12]	238	2.47	5.10	349.7	186.1	264	1.94	4.45	256.2	104.7
γ -6	PUBMUU10	$P2_1/n$	377.3	[12]	240	2.44	5.07	348.8	184.5	266	1.93	4.44	253.7	103.7
γ -7	PUBMUU04	$P2_1/n$	377.8	[6]	236	2.46	5.22	349.2	185.5	266	1.82	4.45	255.2	104.2
β -1	PUBMUU03	$Pca2_1$	366.4	[6]	218	2.50	4.22	329.8	174.4	266	1.88	4.07	246.3	102.5
β -2	PUBMUU01	$Pb2_1a$	366.5	[13]	224	2.54	4.23	330.4	174.6	270	1.88	4.07	245.3	102.2

* V_{mol} – объем одной молекулы в структуре кристалла. Остальные обозначения – в тексте статьи.

соседними молекулами B , но отсутствуют у соседних молекул A . Заметим, что при необходимости различие межмолекулярных контактов можно кратко охарактеризовать и с помощью параметров ${}^0\phi_{AZ}$ и ${}^0\Phi$, аналогичных соответственно ${}^>1\phi_{AZ}$ и ${}^>1\Phi$, но учитывающих характеристики граней ну-

левого ранга. Так, согласно данным табл. 3, для молекул A и B в структуре **S-III** ${}^0\Phi = 20$.

Как видно из табл. 2, среди изученных полиморфов салицилальдоксима отсутствует пример структуры, в которой одновременно реализовались бы все 10 типов теоретически возможных невалентных контактов. Максимальные парциаль-

Таблица 2. Парциальные вклады межмолекулярных (${}^0\Delta$) и внутримолекулярных (${}^{>1}\Delta$) невалентных контактов в кристаллах полимеров в зависимости от природы соседних атомов A/Z^*

Поли- морф	Парци- альные вклады, %	Тип межатомного взаимодействия									
		O/O	N/O	C/O	H/O	N/N	C/N	H/N	C/C	H/C	H/H
Полиморфы салицилальдоксима ($C_7H_7NO_2$)											
S-0	${}^0\Delta$	0.7	1.6	3.0	17.6		3.5	3.1	1.5	27.9	41.1
	${}^{>1}\Delta$			0.2	16.9			24.1	1.1	19.0	38.8
S-I	${}^0\Delta$	0.6	1.7	3.2	17.1		3.9	3.2	2.0	25.9	42.5
	${}^{>1}\Delta$				17.3			25.1	0.8	15.5	41.4
S-II	${}^0\Delta$			4.2	18.3		7.1	4.5	1.2	29.3	35.4
	${}^{>1}\Delta$		13.0	2.8	8.0		0.6	10.4	3.9	13.1	48.1
S-III	${}^0\Delta$	0.4	0.8	1.9	21.5		0.8	7.0	10.7	15.7	41.2
	${}^{>1}\Delta$				18.3			25.2	0.7	17.0	38.8
Полиморфы глицина ($C_2H_5NO_2$)											
α	${}^0\Delta$	1.1		0.6	60.7				1.4	5.4	30.8
	${}^{>1}\Delta$	0.2	0.5	0.6	21.8		0.1	2.9		19.5	54.4
β	${}^0\Delta$	2.4		3.3	58.0				0.4	4.5	31.4
	${}^{>1}\Delta$	0.7	0.1	0.7	23.7		0.2	2.5		17.4	54.7
γ	${}^0\Delta$	2.0		2.4	61.9					5.9	27.8
	${}^{>1}\Delta$	<0.1	0.3	0.4	24.2		0.1	1.9		20.6	52.5
δ	${}^0\Delta$	2.0		4.2	58.1					5.0	30.7
	${}^{>1}\Delta$	0.5	0.1	0.5	21.3		0.2	2.2		20.4	54.7
ϵ	${}^0\Delta$	0.7		2.9	59.7					6.9	29.8
	${}^{>1}\Delta$	0.1	0.4	0.7	23.9			2.2		20.2	52.6
Полиморфы 2,4,6,8,10,12-гексаазаизоворцитана ($C_6H_6N_{12}O_{12}$)											
$\epsilon-1$	${}^0\Delta$	45.6	20.5	0.2	31.6	0.1		0.6			1.4
	${}^{>1}\Delta$	16.6	12.2	1.7	37.2	11.9	0.6	12.4	1.2	0.3	5.9
$\epsilon-2$	${}^0\Delta$	45.8	20.1	0.2	31.8	0.1		0.6			1.4
	${}^{>1}\Delta$	16.7	11.9	1.8	37.4	11.8	0.5	12.6	1.2	0.2	5.9
$\epsilon-3$	${}^0\Delta$	45.2	20.6	0.3	31.7	0.1		0.6			1.4
	${}^{>1}\Delta$	16.3	12.1	1.7	37.5	12.0	0.6	12.7	1.2	0.2	5.8
$\epsilon-4$	${}^0\Delta$	45.6	20.1	0.2	31.9	0.1		0.6			1.4
	${}^{>1}\Delta$	16.8	12.0	1.7	37.4	11.8	0.6	12.2	1.2	0.3	6.0
$\epsilon-5$	${}^0\Delta$	45.9	20.3	0.2	31.5	0.1		0.6			1.4
	${}^{>1}\Delta$	16.7	12.0	1.7	37.2	11.8	0.6	12.7	1.2	0.1	5.9
$\epsilon-6$	${}^0\Delta$	45.1	20.7	0.3	31.7	0.1		0.6			1.4
	${}^{>1}\Delta$	16.2	12.3	1.7	37.4	12.0	0.6	12.5	1.2	0.3	5.9
$\epsilon-7$	${}^0\Delta$	46.1	20.1	0.2	31.5	0.1		0.6			1.4
	${}^{>1}\Delta$	16.9	12.1	1.6	37.3	11.9	0.6	12.2	1.2	0.3	6.0
$\epsilon-8$	${}^0\Delta$	45.6	20.1	0.2	32.0	0.1		0.6			1.4
	${}^{>1}\Delta$	16.8	12.0	1.9	37.2	11.8	0.6	12.2	1.2	0.5	5.9
$\epsilon-9$	${}^0\Delta$	46.4	20.2	0.2	31.1	0.1		0.6			1.5
	${}^{>1}\Delta$	16.9	12.2	1.8	36.7	11.9	0.6	12.3	1.2	0.4	6.0
$\epsilon-10$	${}^0\Delta$	45.6	20.1	0.2	32.0	0.1		0.6			1.4
	${}^{>1}\Delta$	16.8	12.0	1.9	37.2	11.8	0.6	12.2	1.2	0.5	5.9
$\epsilon-11$	${}^0\Delta$	44.7	20.1	0.5	32.1	0.1		0.9			1.6
	${}^{>1}\Delta$	16.4	12.1	2.0	37.4	12.0	0.9	11.2	1.2	1.4	5.4

Таблица 2. Окончание

Поли-морф	Парци-альные вклады, %	Тип межатомного взаимодействия									
		O/O	N/O	C/O	H/O	N/N	C/N	H/N	C/C	H/C	H/H
γ-1	⁰ Δ	50.8	18.8	0.1	28.3	0.2		1.4			0.5
	^{>1} Δ	19.2	9.3	0.9	39.8	12.5	0.7	10.8	1.1	0.4	5.4
γ-2	⁰ Δ	50.1	19.3	0.1	28.3	0.2		1.4			0.7
	^{>1} Δ	18.9	9.4	0.7	40.2	12.6	0.8	10.5	1.2	0.3	5.3
γ-3	⁰ Δ	49.7	19.6	0.2	28.3	0.2		1.4			0.7
	^{>1} Δ	18.8	9.6	0.8	40.0	12.7	0.8	10.5	1.2	0.2	5.4
γ-4	⁰ Δ	49.8	19.4	0.1	28.4	0.2		1.4			0.7
	^{>1} Δ	18.9	9.5	0.8	40.1	12.7	0.8	10.5	1.2	0.2	5.4
γ-5	⁰ Δ	50.7	18.9	0.1	28.2	0.2		1.3			0.6
	^{>1} Δ	19.1	9.4	0.7	40.1	12.5	0.7	10.7	1.1	0.2	5.4
γ-6	⁰ Δ	50.4	19.1	0.1	28.3	0.2		1.4			0.6
	^{>1} Δ	19.1	9.4	0.8	40.1	12.6	0.8	10.5	1.1	0.2	5.4
γ-7	⁰ Δ	50.6	18.7	0.1	28.5	0.2		1.4			0.5
	^{>1} Δ	19.6	9.3	0.8	39.5	12.5	0.8	10.4	1.1	0.8	5.2
β-1	⁰ Δ	46.9	17.2	0.2	31.9	0.6		1.3			1.9
	^{>1} Δ	18.7	14.1	1.7	35.1	11.4	0.8	10.9	1.0	0.5	6.0
β-2	⁰ Δ	46.9	17.2	0.1	32.0	0.6		1.3			1.8
	^{>1} Δ	18.6	14.2	1.7	35.3	11.4	0.7	10.9	1.0	0.2	6.0

* Значения ⁰Δ и ^{>1}Δ округлены с точностью до одной десятой. Пустая ячейка означает отсутствие соответствующего типа невалентных взаимодействий в структуре кристаллов.

Таблица 3. Некоторые характеристики внутримолекулярных контактов в четырех полиморфах салицилальдоксима и межмолекулярных невалентных контактов кристаллографически разных молекул (A и B) в структуре S-III*

Тип кон-такта	Внутримолекулярные невалентные контакты															Невалентные контакты между молекулами					
	S-0			S-I			S-II			S-III						S-III					
										Молекулы A			Молекулы B			A-A		B-B		A-B (или B-A)	
	^{>1} k	РГ	^{>1} V, Å ³	^{>1} k	РГ	^{>1} V, Å ³	^{>1} k	РГ	^{>1} V, Å ³	^{>1} k	РГ	^{>1} V, Å ³	^{>1} k	РГ	^{>1} V, Å ³	⁰ k	⁰ V, Å ³	⁰ k	⁰ V, Å ³	⁰ k	⁰ V, Å ³
O/O															2	0.7	2	<0.1	2	<0.1	
N/O							2	4	1.7									2	1.4	2	<0.1
C/O	2	2	<0.1				4	2.3	0.4						2	0.4			12	3.3	
H/O	4	3	3.8	4	3	3.7	2	3	1.0	4	3	4.0	4	3	3.9	10	8.4	12	6.2	36	26.4
N/N																					
C/N							2	2	0.1									2	<0.1	8	1.5
H/N	6	2.5	5.4	6	2.5	5.4	4	4	1.3	6	2.5	5.0	6	2.5	6.1	6	3.7	8	4.4	10	5.3
C/C	10	2.3	0.3	10	2.3	0.2	10	2.3	0.5	10	2.3	0.2	10	2.3	0.2					74	20.4
H/C	24	2.3.4	4.3	24	2.3.4	3.3	14	2	1.7	20	2.3.4	3.7	24	2.3.4	3.8	16	2.3	16	2.8	82	25.0
H/H	8	3.4	8.8	8	3.4	8.8	10	3.4	6.1	8	3.4	8.6	10	3.4.7	8.3	18	16.7	20	17.2	64	44.9
сумма	54		22.6	52		21.4	48		12.7	48		21.5	54		22.2	54	32.0	62	32.1	290	126.9

* РГ – ранг граней ПВД. Значения ^{>1}V и ⁰V округлены с точностью до одной десятой. Пустая ячейка означает отсутствие соответствующего типа невалентных взаимодействий в структуре кристаллов.

Таблица 4. Некоторые характеристики невалентных взаимодействий в структуре полиморфов глицина*

Тип контакт- тов	РГ	α			β			γ			δ			ε		
		xk	$x_{\min}^x - x_{\max}^x$ \AA	$x_{V_{ij}}^x, \text{\AA}^3$	xk	$x_{\min}^x - x_{\max}^x$ \AA	$x_{V_{ij}}^x, \text{\AA}^3$	xk	$x_{\min}^x - x_{\max}^x$ \AA	$x_{V_{ij}}^x, \text{\AA}^3$	xk	$x_{\min}^x - x_{\max}^x$ \AA	$x_{V_{ij}}^x, \text{\AA}^3$	xk	$x_{\min}^x - x_{\max}^x$ \AA	$x_{V_{ij}}^x, \text{\AA}^3$
Внутримолекулярные взаимодействия																
H/N	2	8	1.54–1.59	4.70	8	1.42–1.56	5.08	8	1.45–1.57	4.01	8	1.45–1.58	4.34	8	1.44–1.62	4.17
	3	8	2.27–2.34	4.39	8	2.22–2.29	4.37	8	2.24–2.29	4.42	8	2.27	3.54	8	2.26	2.91
H/C	2	10	2.00–2.07	2.75	10	1.97–2.10	2.60	10	1.95–2.06	2.84	10	1.96–2.05	2.52	10	1.95–2.08	2.44
	3	4	2.66–2.72	0.51	4	2.65–2.69	0.41	4	2.61–2.66	0.49	4	2.63	0.43	4	2.65	0.28
H/N	2	4	1.97–1.99	0.48	4	1.96–1.99	0.42	4	2.01	0.30	4	2.01	0.31	4	2.02	0.29
C/N	2	2	2.49	0.02	2	2.49	0.04	2	2.48	0.01	2	2.47	0.04	2	2.47	0.04
H/O	3	4	2.56–2.73	1.45	6	2.56–2.82	1.41	6	2.54–2.92	1.48	6	2.48–2.83	1.29	4	2.57	1.16
	4	4	2.56–2.71	2.20	4	2.49–2.84	2.68	4	2.56–2.63	2.43	4	2.49–2.78	1.79	4	2.63	2.06
C/O	2	4	2.37–2.38	0.10	4	2.38	0.12	4	2.37–2.38	0.07	4	2.36–2.37	0.07	4	2.38	0.09
N/O	3	2	2.69	0.08	2	2.71	0.03	2	2.68	0.05	2	2.71	0.02	2	2.66	0.05
O/O	2	2	2.23	0.03	2	2.23	0.12	2	2.23	0.01	2	2.24	0.07	2	2.23	0.01
Всего		52	1.54–2.73	16.71	54	1.42–2.84	17.28	54	1.45–2.92	16.12	54	1.45–2.83	14.40	50	1.44–2.66	13.47
Межмолекулярные взаимодействия																
H/N	0	27	2.47–3.71	14.68	26	2.62–3.98	15.41	26	2.37–3.92	13.77	27	2.34–3.57	13.57	28	2.43–3.27	12.82
H/C	0	14	2.50–3.60	2.56	10	2.58–3.32	2.21	8	2.61–3.56	2.90	10	2.45–3.66	2.19	14	2.53–3.32	2.96
C/C	0	1	3.10	0.68	2	3.38	0.19	2	3.23	1.17	6	2.88–3.26	1.84	6	2.77–3.60	1.23
H/O	0	32	1.79–3.45	28.93	36	1.86–3.82	28.47	36	1.93–3.45	30.64	38	1.92–3.66	25.68	38	1.74–3.57	25.66
C/O	0	6	3.32–3.93	0.26	6	3.08–3.39	1.61	2	3.19–4.00	0.98	7	3.03–3.59	0.88	8	3.22–3.40	0.32
O/O	0	6	3.17–3.72	0.54	4	3.11–3.36	1.17	8	3.19–4.00	0.98	7	3.03–3.59	0.88	8	3.22–3.40	0.32
Всего	0	86	1.79–3.93	47.65	84	1.86–3.98	49.06	80	1.93–4.00	49.46	88	1.92–3.66	44.16	94	1.74–3.60	42.98

* xk – число граней соответствующего ранга в молекулярном ПВД; x_{\min}^x и x_{\max}^x – соответственно самое короткое и самое длинное межатомное расстояние; $x_{V_{ij}}^x, \text{\AA}^3$ – объем пирамид, в основании которых лежат грани соответствующего ранга. В символах xk , x_{\min}^x , x_{\max}^x и $x_{V_{ij}}^x$ величина x равна рангу грани, указанному во второй колонке таблицы.

ные вклады во всех случаях отвечают межмолекулярным взаимодействиям с участием атомов водорода (Н/Н, Н/С, Н/О и Н/Н), на которые в сумме приходится 88(2)% параметра 0V и 99(1)% (если не учитывать **S-II**, для которого такая сумма равна $\approx 80\%$) величины 1V . Барический полиморф **S-II** в отличие от трех остальных модификаций имеет пониженные (примерно на 10%) значения вкладов ${}^1\Delta_{\text{HN}}$ и ${}^1\Delta_{\text{HO}}$, которые эквивалентны внутримолекулярным водородным связям, и повышенные примерно на те же 10% значения ${}^1\Delta_{\text{HN}}$ и ${}^1\Delta_{\text{NO}}$ (табл. 2). Отметим также, что только в структуре **S-II** имеются внутримолекулярные, но отсутствуют межмолекулярные контакты N/O (в остальных полиморфах ситуация диаметрально противоположна). В целом, в обсуждаемых полиморфах наиболее часто нулевые значения ${}^0\Delta_{\text{AZ}}$ или ${}^1\Delta_{\text{AZ}}$ отвечают взаимодействиям N/N, O/O и N/O, а в ряде случаев не реализуются и внутримолекулярные контакты C/O и C/N (табл. 2).

Полиморфы глицина. К настоящему времени для глицина установлено существование пяти полиморфов. Три из них (α , β и γ), различающиеся условиями кристаллизации из растворов, существуют при стандартных условиях, а два (δ и ϵ) образуются только при повышенном давлении (соответственно 1.9 и 4.3 ГПа [10, 11]). В структуре всех модификаций содержится по одному сорту молекул, причем во всех случаях глицин присутствует в виде цвиттер-ионов.

Полученные результаты показывают, что в кристаллах β -, γ - и δ -глицина молекулярные ПВД имеют не только одинаковое число внутримолекулярных невалентных контактов A/Z (${}^1k = 54$, табл. 1), но и одинаковое распределение этих контактов в зависимости от природы соседних атомов и РГ (табл. 2, 4), который изменяется от 2 до 4. Для любой пары этих модификаций ${}^1\Phi = 0$, и поэтому в соответствии с критерием k - Φ в кристаллах β -, γ - и δ -глицина молекулы находятся в одной и той же конформации. Для молекулярных ПВД в структурах α - и ϵ -глицина соответственно ${}^1k = 52$ и 50. В сравнении с β - (γ - или δ -) формой для них ${}^1\Phi = 2$ и 4, поскольку, как видно из табл. 4, в α - и ϵ -глицине уменьшается число внутримолекулярных контактов Н/О с РГ = 3, а в ϵ -глицине в отличие от всех остальных модификаций отсутствуют внутримолекулярные взаимодействия С/Н. Поэтому, согласно критерию k - Φ , в структурах α - и ϵ -глицина молекулы находятся в конформациях, которые отличаются от таковой для β -, γ - или δ -глицина.

Структуры всех пяти полиморфов глицина различаются межмолекулярными взаимодействиями, что наглядно проявляется в разном числе граней молекулярных ПВД (${}^0k = 86, 84, 80, 88$ и 94 соответственно для α -, β -, γ -, δ - и ϵ -модифика-

ции). Минимальное число граней с РГ = 0 отвечает ПВД в наиболее устойчивой γ -форме [11], по сравнению с которой для α -, β -, δ - и ϵ -глицина, как следует из данных табл. 4, соответственно ${}^0\Phi = 18, 12, 10$ и 14. В структурах кристаллов глицина реализуется всего 6 (α и β) или 5 (γ, δ и ϵ) из 10 теоретически возможных типов межмолекулярных контактов (табл. 2, 4). Во всех случаях наиболее важными являются взаимодействия Н/О и Н/Н, общий парциальный вклад которых составляет в среднем 89(1)% величины 0V . Внутримолекулярные контакты в полиморфах глицина разнообразнее, чем межмолекулярные, поскольку кроме взаимодействий N/N и C/C, которые принципиально невозможны для глицина из-за особенностей состава и структуры молекул, отсутствуют лишь контакты C/N в ϵ -форме. Для всех полиморфов наиболее важными являются внутримолекулярные взаимодействия Н/Н, Н/О и Н/С, на которые приходится в среднем 96(1)% величины 1V (табл. 2, 4). Как и следовало ожидать, объем молекулы глицина в δ - и ϵ -модификациях (≈ 71 и 68 \AA^3), образующихся при повышенном давлении, заметно меньше среднего значения ($\approx 78(1) \text{ \AA}^3$, табл. 1) для α -, β - и γ -форм, существующих при стандартных условиях. Отметим, что повышение давления сопровождается ростом общего числа межмолекулярных контактов, приходящихся на одну молекулу глицина, и значительным (на 0.3–0.4 \AA , табл. 4) сокращением наиболее длинных межмолекулярных контактов.

Полиморфы 2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана. Поскольку из четырех изученных модификаций 2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (далее **HN1W**) одна (α) является полугидратом, то далее будут обсуждаться особенности полиморфизма только трех других полиморфов, для которых разными авторами в последние годы проведено 20 независимых определений структуры кристаллов (соответственно 2, 7 и 11 для β -, γ - и ϵ -модификации) при температурах от 100 до 383 К. Характеристики молекулярных ПВД в структуре всех изученных кристаллов **HN1W** указаны в табл. 1 и 2, при этом полученные данные сгруппированы по мере роста величины 1k (пятый столбец справа в табл. 1). Чтобы отличать независимые определения структуры одного и того же полиморфа, каждому из них присвоен определенный порядковый номер (например, β -1 и β -2). Средний объем молекулы **HN1W** в структурах кристаллов β -, γ - и ϵ -модификаций заметно различается (соответственно 366.5(1), 375(3) и 355(3) \AA^3 , табл. 1).

Как видно из табл. 2, в структуре изученных кристаллов **HN1W** реализуются все десять теоретически возможных типов внутримолекулярных контактов. Наиболее важными из них являются

взаимодействия Н/О, О/О, N/N, H/N и N/O, общий парциальный вклад которых в среднем равен 91(1)% величины 1V . В то же время среди межмолекулярных взаимодействий во всех случаях отсутствуют контакты типов С/Н, С/С и Н/С, а наиболее значимыми являются взаимодействия О/О, Н/О и N/O, которым в среднем отвечает суммарный парциальный вклад 98(1)% величины 0V . Для 20 разных молекулярных ПВД параметр 1k изменяется от 250 до 270, причем для изученных кристаллов ϵ -, γ - и β -модификации он лежит соответственно в практически не перекрывающихся (если не учитывать граничное значение ${}^1k = 266$) диапазонах 250–261, 262–266 и 266–270 (табл. 1). Хотя молекулярные ПВД в целом ряде случаев имеют одинаковые значения 1k , дополнительный анализ показал, что все без исключения пары полиморфов с одинаковым 1k имеют разные спектры невалентных контактов и параметр ${}^1\Phi$ для них в среднем равен 12, изменяясь в диапазоне от 4 до 32. Отметим также, что структуры кристаллов HNIW, имеющие одинаковое 1k , обычно различаются числом граней молекулярных ПВД с $PG=0$. Исключением являются только две пары структур, причем в одном случае (ϵ -5 и ϵ -6 изучены соответственно при 250 и 100 К) при совпадающем ${}^0k = 238$ структуры различаются спектрами как внутри- (${}^1\Phi = 4$), так и межмолекулярных контактов (${}^0\Phi = 8$). Во втором случае (γ -3 и γ -4 изучены соответственно при 100 и 150 К) структуры различаются только внутримолекулярными контактами (${}^1\Phi = 4$), а совокупности межмолекулярных контактов полностью совпадают (${}^0\Phi = 0$).

Среди исследованных кристаллов выделяется структура ϵ -11, которая была изучена при максимально высокой температуре (383 К) и отличается симметрией (пр. гр. $P2_1$, а не $P2_1/n$) от десяти других кристаллов ϵ -HNIW. Кроме того, лишь в структуре ϵ -11 содержится два сорта молекул (далее A и B), усредненные характеристики молекулярных ПВД которых указаны в табл. 1 и 2. Дополнительный анализ показал, что ПВД молекул A и B имеют разные 1k (соответственно 258 и 264) и отличаются от всех других конформеров HNIW с аналогичными 1k -спектрами внутримолекулярных невалентных взаимодействий (параметр ${}^1\Phi$ изменяется от 12 до 36). По числу граней с $PG = 0$ ПВД молекул A и B (243 и 231) также не имеют аналогов среди остальных изученных структур HNIW (табл. 1).

Таким образом, с учетом критерия k - Φ все 20 структурно изученных кристаллов HNIW представляют собой разные конформационные полиморфы, поскольку для любой пары этих кристаллов, в том числе и тех, которые считаются представителями одной и той же модификации

(β -, γ - или ϵ -), параметр ${}^1\Phi > 0$. Все конформеры обладают близкими значениями энергии решетки (по имеющимся данным разница энергий для β -, γ - и ϵ -HNIW не превышает 2 ккал/моль [1, с. 377]) и благодаря торсионным степеням свободы молекулы HNIW могут достаточно легко изменять конформацию даже при небольшом изменении температуры или условий кристаллизации. Изменение конформации молекул в конечном итоге отражается на форме и объеме соответствующих молекулярных ПВД (совпадает с V_{mol}), а также на особенностях их взаимной упаковки в структуре кристаллов, которая определяет метрику кристаллической решетки. На наш взгляд, именно различие конформаций, которое удается количественно охарактеризовать с помощью параметров 1k и ${}^1\Phi$ молекулярных ПВД, является основной причиной отмеченного в [14] разброса параметров элементарной ячейки HNIW, который значительно превышает точность измерений для кристаллов одной и той же модификации, полученных в разных лабораториях, но измеренных на одном и том же приборе.

Как известно, разные конформации молекул могут быть энергетически близки или эквивалентны, поэтому существование разных конформаций (даже в одной и той же структуре при наличии кристаллографически разных молекул) достаточно часто встречается на практике [1]. С учетом имеющихся данных для ферроцена [15] и полиморфов состава $C_aH_bN_cO_dS_e$ [2] полученные результаты дают основание считать, что возможность реализации разных сочетаний типов межатомных невалентных взаимодействий при изменении конформации или взаимной ориентации молекул с одинаковой конформацией (как в случае β -, γ - или δ -глицина) является одним из важнейших факторов, обуславливающих полиморфизм органических и металлоорганических соединений с молекулярной структурой кристаллов. Поэтому можно надеяться, что предложенный метод выявления конформационных полиморфов с помощью молекулярных ПВД, который не требует привлечения ван-дер-ваальсовых радиусов атомов и учитывает все без исключения теоретически возможные типы межатомных контактов, повысит возможности современного кристаллохимического анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-03-00206).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бернштейн Дж. Полиморфизм молекулярных кристаллов. М.: Наука, 2007. 500 с.
2. Серезкин В.Н., Пушкин Д.В., Серезкина Л.Б. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 597.

3. Блатов В.А., Шевченко А.П., Серезжин В.Н. // Координац. химия. 1999. Т. 25. №7. С. 483.
4. Серезжин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
5. Шевченко А.П., Серезжин В.Н. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 10. С. 1817.
6. Cambridge structural database system. Cambridge Crystallographic Data Centre. 2009.
7. Wood P.A., Forgan R.S., Henderson D. et al. // Acta Cryst. B. 2006. V. 62. № 6. P. 1099.
8. Wood P.A., Forgan R.S., Parsons S. et al. // Acta Cryst. E. 2006. V. 62. № 9. P. o3944.
9. Pflugger C.E., Harlow R.L. // Acta Cryst. B. 1973. V. 29. № 11. P. 2608.
10. Boldyreva E.V., Drebuschak T.N., Shutova E.S. // Z. Kristallogr. 2003. B. 218. № 5. S. 366.
11. Dawson A., Allan D.R., Belmonte S.A. et al. // Cryst. Growth Design. 2005. V. 5. № 4. P. 1415.
12. Bolotina N.B., Hardie M.J., Speer R.L., Pinkerton A.A. // J. Appl. Cryst. 2004. V. 37. № 5. P. 808.
13. Nielsen A.T., Chafin A.P., Christian S.L. et al. // Tetrahedron. 1998. V. 54. № 39. P. 11793.
14. Головина Н.И., Раевский А.В., Чуканов Н.В. и др. // Рос. хим. журн. 2004. Т. XLVIII. № 1. С. 41.
15. Серезжин В.Н., Шевченко А.П., Серезжина Л.Б. // Координац. химия. 2005. Т. 31. № 7. С. 495.