

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДЕЛИ АТОМ-АТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ В КРИСТАЛЛАХ

<https://doi.org/10.31241/MIEN.2018.14.10>

Геворгян А.А.¹, Малеев А.В.¹, Потехин К.А.¹

¹ Владимирский государственный университет, Владимир,
armkir777@gmail.com

Аннотация

Предложен новый подход к исследованию и описанию молекулярных упаковок в кристаллах, основанный на анализе межмолекулярных парных атом-атомных потенциалов. С использованием этого подхода выявлены различные типы эффективных контактов молекула–молекула, встречающиеся в молекулярных кристаллах органических соединений.

Summary

A new approach to the study and description of molecular packings in crystals based on an analysis of intermolecular pair atomic-atom potentials is proposed. Using this approach, various types of effective molecular-molecule contacts, found in molecular crystals of organic compounds, have been identified.

Введение

В настоящее время с помощью рентгендифракционного метода исследования монокристаллов изучено огромное количество кристаллических структур. Результаты этих исследований (около миллиона кристаллических структур) представлены в Кембриджском банке структурных данных [1]. Однако, проблема объяснения взаимного расположения молекул в кристалле друг относительно друга (особенности молекулярной упаковки) все еще остается не полностью решенной. Например, активно дискутируются следующие три вопроса. Во-первых, почему молекулы в конкретной кристаллической структуре располагаются друг относительно друга именно так, а не иначе? Во-вторых, возможны ли полиморфные модификации конкретной кристаллической структуры (иное взаимное расположение молекул друг относительно друга)? В-третьих, для каких кристаллических структур вероятность существования полиморфных модификаций достаточно высока?

Основы развиваемых в настоящее время подходов к поиску ответов на такие вопросы были заложены А.И. Китайгородским [2], который обобщил принцип плотной упаковки на молекулярные кристаллы. Одна из формулировок этого принципа звучит так: «взаимное расположение молекул в кристалле всегда таково, что «выступ» одной молекулы приходится на «впадину» соседней» [2]. Следствием этого принципа с геометрической точки зрения можно считать стремление молекулярной упаковки в молекулярных кристаллах к максимально возможному коэффициенту упаковки (минимум пустот), а с энергетической точки зрения стремление кристаллической структуры к минимуму энергии межмолекулярного взаимодействия.

П.М. Зоркий развил идеи А.И. Китайгородского и предложил рассматривать кристаллическую структуру как упаковку *молекулярных агломератов*, которые представляют собой наиболее прочно связанные ансамбли молекул, включающие в себя конечное или бесконечное число молекул [3]. К конечным агломератам следует отнести пространственно обособленные молекулярные димеры, тримеры, тетрамеры и т. п. Бесконечные агломераты – это молекулярные цепи, молекулярные слои, пространственные образования, бесконечные в трех измерениях. Существование в кристалле молекулярного агломерата предполагает наличие в нем сильного взаимодействия соседствующих молекул, которое вносит значительный вклад в общую энергию кристаллической структуры, называемое *эффективным* контактом молекула-молекула [3]. Часто наличие эффективных межмолекулярных контактов объясняются большим числом участвующих в его образовании *опорных* атом-атомных контактов [4], определяемых с использованием системы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов [5].

Однако сильное межмолекулярное взаимодействие в агломерате не всегда свидетельствует о его устойчивости вне кристаллической структуры. В большей степени эту устойчивость характеризует *жесткость* контакта [6], определяемая не столько величиной энергии взаимодействия молекула-молекула, сколько наличием достаточно высоких потенциальных барьеров, препятствующих существенному изменению взаимного расположения и ориентации молекул, образующих контакт, в отсутствие взаимодействия молекул этой пары с другими молекулами кристаллической структуры. Очевидное су-

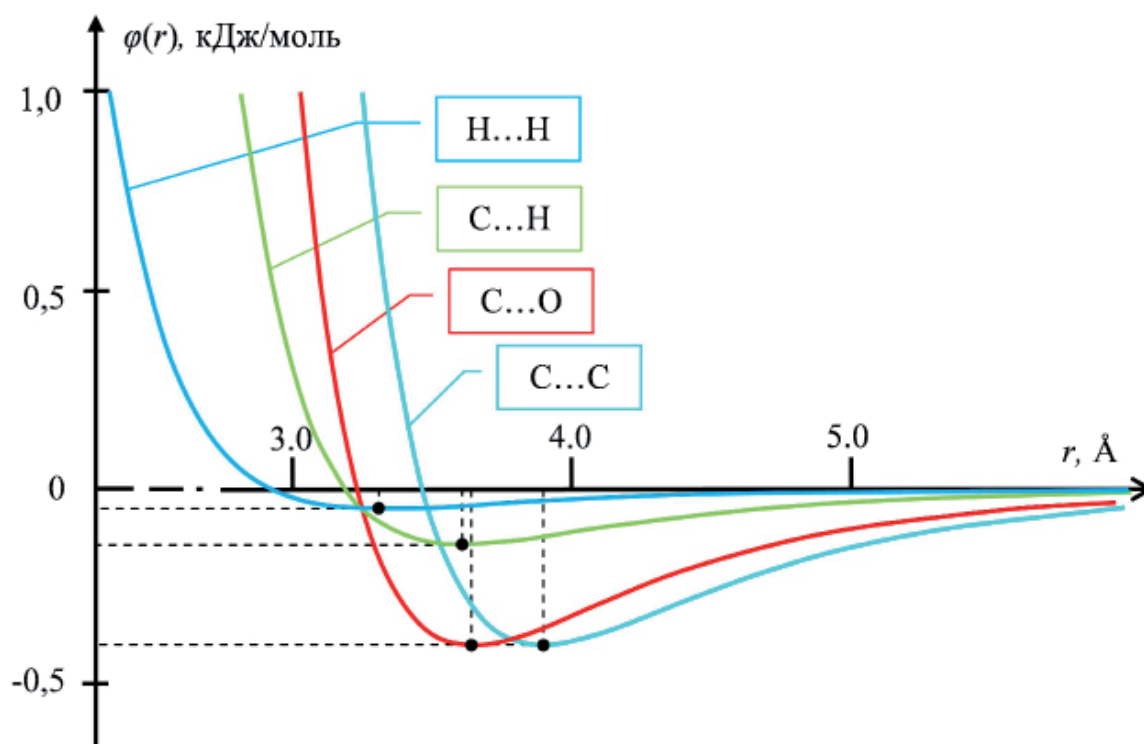


Рис. 1. Потенциальные кривые атом-атомных потенциалов взаимодействия С...С, С...Н, С...О, Н...Н.

существование глобального или локального минимума энергии межмолекулярного взаимодействия кристаллической структуры в целом не всегда свидетельствует о существовании аналогичных минимумов энергии парного взаимодействия молекула–молекула даже для эффективных контактов. В работе [7] предложен алгоритм оценки жесткости контактов молекула–молекула.

Для оценки энергии межмолекулярного взаимодействий в кристаллах, как правило, используются квантово-химические расчеты [8-10]. Однако, как сами квантово-химические расчеты, так и интерпретация их результатов являются весьма сложной задачей и обычно становятся предметом для активных дискуссий.

Кроме квантово-химических методов оценки энергии межмолекулярного взаимодействия в кристаллах можно использовать метод атом-атомных потенциалов. В работе [11] показано, что использование метода атом-атомных потенциалов является правомерным, т.к. он «оказывается вполне обоснованным из первых принципов квантовой механики».

В этой работе мы рассматриваем некоторые приемы использования модели атом-атомных потенциалов для анализа межмолекулярного взаимодействия в кристаллических структурах органических соединений.

Методы исследования

В рамках модели атом-атомных потенциалов энергия межмолекулярного взаимодействия двух молекул в димере определяется как сумма $U_{M-M} = \sum_{i,j} \varphi_{ij}$ атом-атомных потенциалов $\varphi_{ij} = -A_{ij}r_{ij}^{-6} + B_{ij} \exp(-C_{ij}r_{ij})$. Параметры A_{ij} , B_{ij} , C_{ij} взаимодействия i -го атома первой молекулы с j -ым атомом второй молекулы определяются типами этих атомов по формулам $A_{ij} = \sqrt{A_{T_i}A_{T_j}}$, $B_{ij} = \sqrt{B_{T_i}B_{T_j}}$ и $C_{ij} = \sqrt{C_{T_i}C_{T_j}}$ (параметры A_T , B_T и C_T для типов атомов С, Н, О и N взяты нами из работы [12]). Таким образом, энергия взаимодействия двух конкретных атомов зависит только от расстояния r_{ij} между ними, т.е. является функцией $\varphi(r)$ одной переменной (потенциальная кривая).

На рис. 1. представлены четыре потенциальные кривые для четырех наиболее распространенных в органических соединениях типов межмолекулярного атом-атомного взаимодействия: С...С, С...Н, Н...Н и С...О. Потенциальные кривые имеет минимум $\frac{\partial \varphi(r_0)}{\partial r} = 0$, которому соответствует равновесное расстояние r_0 между атомами. Минимум потенциала – глубина потенциальной ямы – практически совпадают для контактов С...С и С...О $\varphi_0 = 0.34$ кДж/моль. Для контактов типа С...Н составляет примерно 36% от этого значения, а для контактов типа Н...Н – менее 14 %, поэтому в первом приближении при описании межмолекулярного взаимодействия можно ограничиться только анализом атом-атомных потенциалов между неводородными атомами. Каждому типу взаимодействия соответствует свое равновесное расстояние r_0 (табл.1). Как и следовало ожидать, наименьшее расстояние r_0 наблюдается для контакта Н...Н, а наибольшее – для контакта С...С.

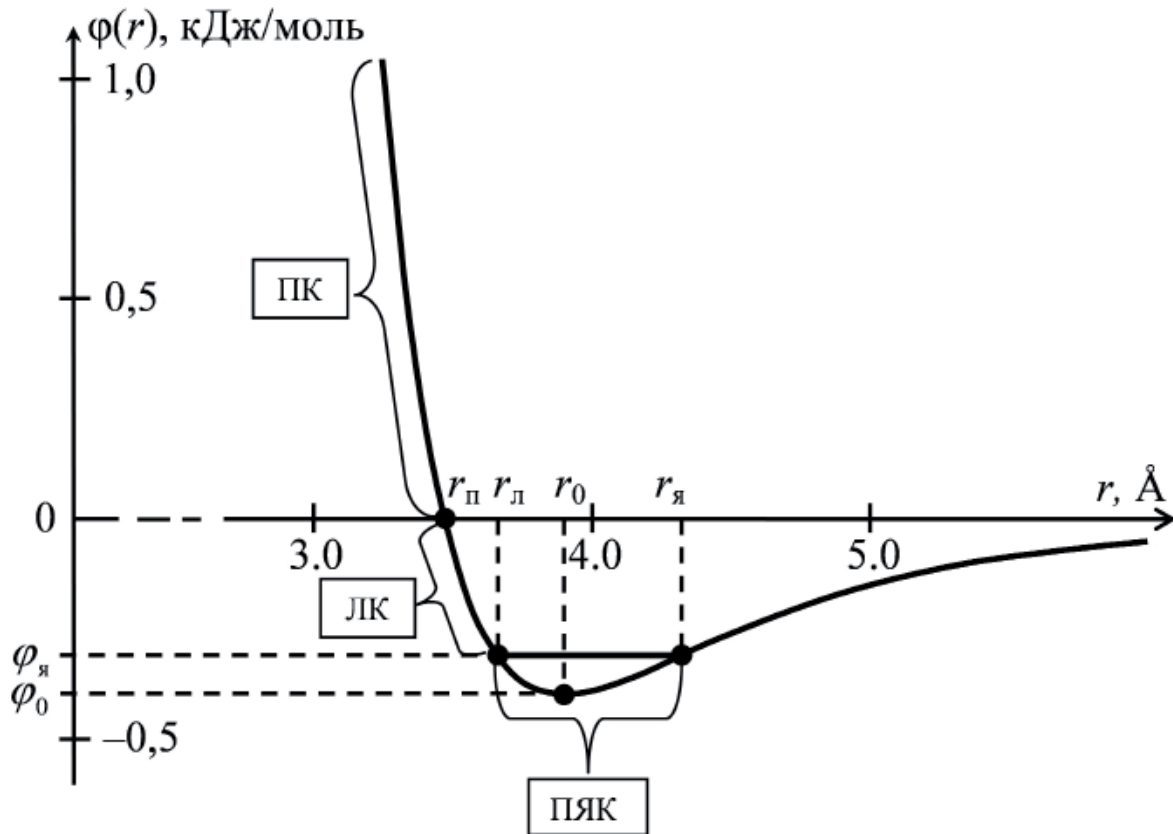


Рис. 2. Особые точки и области кривой атом-атомного потенциала взаимодействия двух атомов углерода.

Для более детальной характеристики межмолекулярных атом-атомных контактов введем еще несколько понятий и величин. Каждая потенциальная кривая имеет точку перегиба $\frac{\partial^2 \varphi(r_я)}{\partial r^2} = 0$. Предлагаем рассматривать точку перегиба потенциальной кривой как правую границу потенциальной ямы. Это точка характеризуется параметрами $\varphi_я$ (потенциал на правой границе) и $r_я$ (расстояние между атомами). В качестве левой границы потенциальной ямы, которой соответствует расстояние между атомами $r_л$, будем рассматривать точку потенциальной кривой, расположенную левее минимума и дающую такое же значение потенциала $\varphi(r_л) = \varphi_я$. Еще одна критическая точка определяется обращением в ноль потенциала. Ей соответствует расстояние $r_п$: $\varphi(r_п) = 0$. Смена знака потенциала физически означает смену энергии притяжения ($\varphi < 0$) на энергию отталкивания ($\varphi > 0$), что соответствует понятию опорного контакта по Зоркому [3]. Численные значения $r_п$ достаточно хорошо согласуются с расстояниями, определяемыми ван-дер-ваальсовыми радиусами атомов, которое рассчитывается по формуле $r_в = 2\sqrt{R_i R_j}$, где R_i и R_j – ван-дер-ваальсовы радиусы i -го и j -го атомов [5]. Параметры φ_0 , $\varphi_я$, r_0 , $r_я$, $r_л$ и $r_в$ для четырех потенциальных кривых представлены в табл. 1. На рис. 2. показаны особые точки и области потенциальной кривой на примере взаимодействия двух атомов углерода.

Таблица 1. Энергетические и геометрические характеристики четырех типов межатомных взаимодействий в модели атом-атомных потенциалов.

Тип контакта	φ_0 , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	r_0 , Å	φ_y , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	r_y , Å	$r_{\text{л}}$, Å	$r_{\text{п}}$, Å	$r_{\text{в}}$, Å
С...С	-0.398	3.90	-0.310	4.32	3.66	3.47	3.42
С...Н	-0.143	3.61	-0.111	4.01	3.14	2.97	2.82
Н...Н	-0.054	3.31	-0.041	3.70	3.08	2.91	2.32
С...О	-0.399	3.64	-0.311	4.04	3.41	3.24	2.96

Рассмотренные критические расстояния разбивают потенциальную кривую на несколько областей. Будем называть атом-атомный контакт контактом, соответствующим потенциальной яме (обозначать аббревиатурой **ПЯК** – в *потенциальной яме контакт*), если для него выполняется условие $r_{\text{л}} \leq r \leq r_y$. Например, все контакты С...С, для которых $3.66 \text{ Å} \leq r \leq 4.32 \text{ Å}$ являются ПЯК. Аналогично для контакта С...Н условием ПЯК является $3.14 \text{ Å} \leq r \leq 4.01 \text{ Å}$. Контакты, попадающие в левую часть потенциальной кривой ($r_{\text{п}} \leq r \leq r_{\text{л}}$), при условии, что выполняется $0 \leq |\varphi| \leq |\varphi_y|$ будем называть *левым контактом* и обозначать аббревиатурой **ЛК**. Контакты с положительным атом-атомным потенциалом $\varphi > 0$ ($r < r_{\text{п}}$) назовем **положительными контактами (ПК)**.

Межмолекулярные атом-атомные контакты, являющиеся ПЯК, наиболее сильные энергетические контакты, поэтому количество ПЯК, возникающих между двумя соседними молекулами, можно использовать для характеристики энергоемкости и устойчивости контакта молекула – молекула. Если в молекулярном димере обнаруживаются ЛК или ПК, то это может быть, либо вынужденный контакт, который наблюдается в тех случаях, когда суммарная энергия становится существенно больше по абсолютной величине при сокращении одного из контактов, либо межмолекулярное взаимодействие имеет весьма существенное дополнительное специфическое взаимодействие (водородный связь, π -стекинг, Т-стекинг, галоген-галоген). Так как специфические взаимодействия зачастую невозможно описывать в рамках модели атом-атомных потенциалов, то мы можем говорить, что наличие ЛК или ПК позволяют выявлять такие специфические контакты.

Результаты и их обсуждение

Для анализа и описания особенностей межмолекулярного взаимодействия мы предлагаем такую характеристику атомов как их активность в парных атом-атомных взаимодействиях. Контакты ПЯК, ЛК и ПК будем называть эффективными *атом-атомными контактами*, а атомы, участвующие в этих контактах активными атомами. Активность атома можно оценить по суммарному количеству ПЯК, ЛК и ПК, в которых он участвует. Тогда все атомы можно разделить на три группы: неактивные, активные и очень активные. У *неактивных* атомов ПЯК, ЛК и ПК просто нет. Для *активных* атомов суммарное количество ПЯК, ЛК и ПК больше нуля и меньше десяти, а

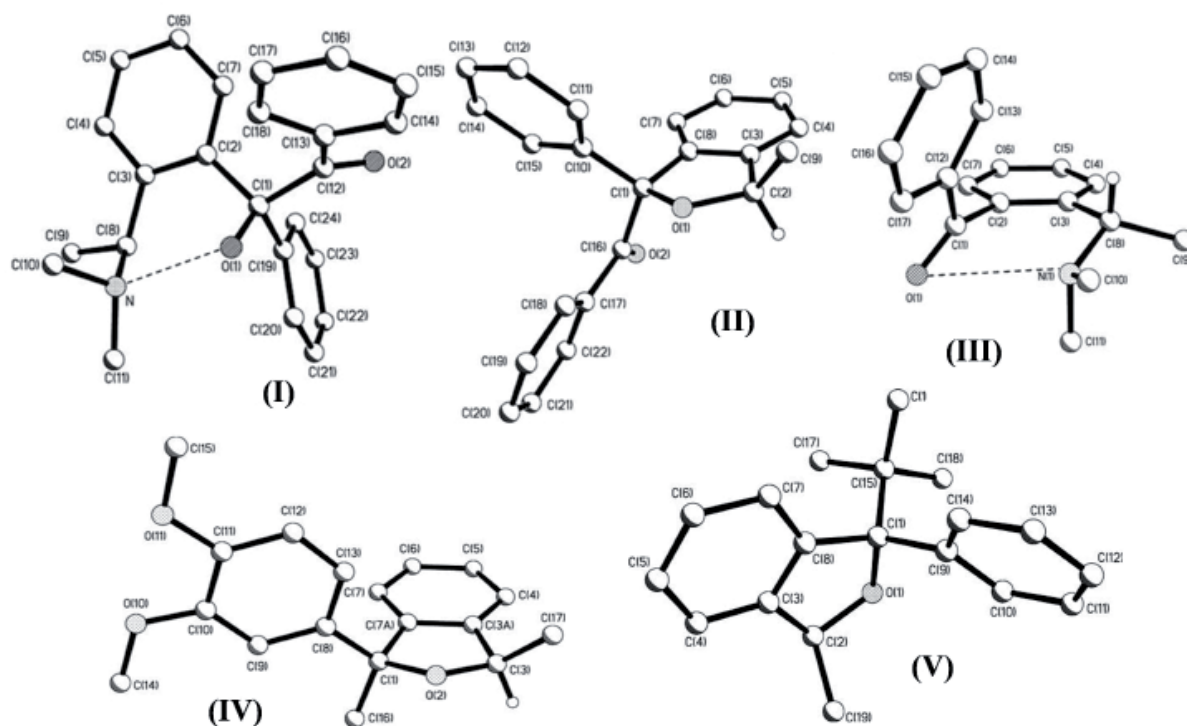


Рис. 3. Перспективный вид молекул I-V с нумерацией неводородных атомов. Внутримолекулярная H-связь типа O-H...N показана.

атомы, имеющие больше десяти эффективных атом-атомных контактов, являются *очень активными*. Очевидно, что деление атомов на активные и очень активные носит условный характер и для разных классов соединений может определяться по-разному.

Для иллюстрации возможностей и особенностей использования предлагаемого подхода проведено исследование кристаллических структур пяти органических соединений. Перспективные виды молекул этих соединений с нумерацией неводородных атомов представлены на рис. 3.

Все структуры одноорбитные, поэтому для анализа межмолекулярного взаимодействия для каждой из структур были проведены расчеты атом-атомных потенциалов для всех молекулярных димеров, образованных базисной молекулой с молекулами своей первой координационной сферы. В таблице 2 представлены результаты анализа активности участия неводородных атомов в межмолекулярном взаимодействии. Во всех пяти структурах подавляющее большинство неводородных атомов являются активными. Неактивных и очень активных атомов либо нет, либо их число не превосходит 20 % от общего числа атомов в молекуле.

Использование модели атом-атомных потенциалов позволяет проводить анализ межмолекулярного взаимодействия с разным уровнем общности. Анализ парных атом-атомных контактов позволяет оценить, как было указано выше, активность отдельных атомов. Но зачастую несколько валентно связанных атомов, входящих в геометрически обособленный фрагмент молекулы (фенил, арил, метоксикарбонил и т.д.) имеет несколько контактов с

одним атомом соседней молекулы или несколькими атомами, входящими в аналогичный фрагмент соседней молекулы. Тогда можно представить взаимодействие молекул в димере не как сумму атом-атомных контактов, а как совокупность более сильных взаимодействий фрагментов одной молекулы с отдельными атомами или целыми фрагментами другой молекулы этого димера.

Таблица 2. Анализ активности атомов кристаллических структур 1-5.

№ структуры	Рефкод структуры	Количество неводородных атомов в молекуле	Количество неактивных атомов	Количество активных атомов	Количество очень активных атомов
I	LOFLIB	27	4	21	–
II	COTLEE	24	–	18	3
III	NELQOL	19	1	18	–
IV	MIFPIB	24	1	21	2
V	RUFRUG	20	4	16	–

Так в кристаллической структуре II обнаружены два межмолекулярных контакта, которые образуют атомы углерода C(17) и C(14) метильных групп с плоскими фрагментами соседних молекул (рис. 4 а и б). Оба эти межмолекулярных контакта содержат по семь атом-атомных контактов, являющихся ПЯК. Это атом-атомные контакты с атомами C(3AA), C(4A), C(5A), C(6A), C(7B), C(7AA), C(16A) в первом случае, и с атомами O(2), C(1), C(8), C(9), C(10), C(13), C(16) во втором. Очень похожий контакт образует атом C(6A) фенильной группы с плоским фрагментом соседней молекулы в кристаллической структуре III.

Рассмотрим еще одну особенность взаимодействия молекул, достаточно часто встречающуюся в органических кристаллах. Если атомы фрагмента молекулы имеют множественные эффективные атом-атомные контакты с атомами двух фрагментов соседней молекулы, которые словно клешнёю

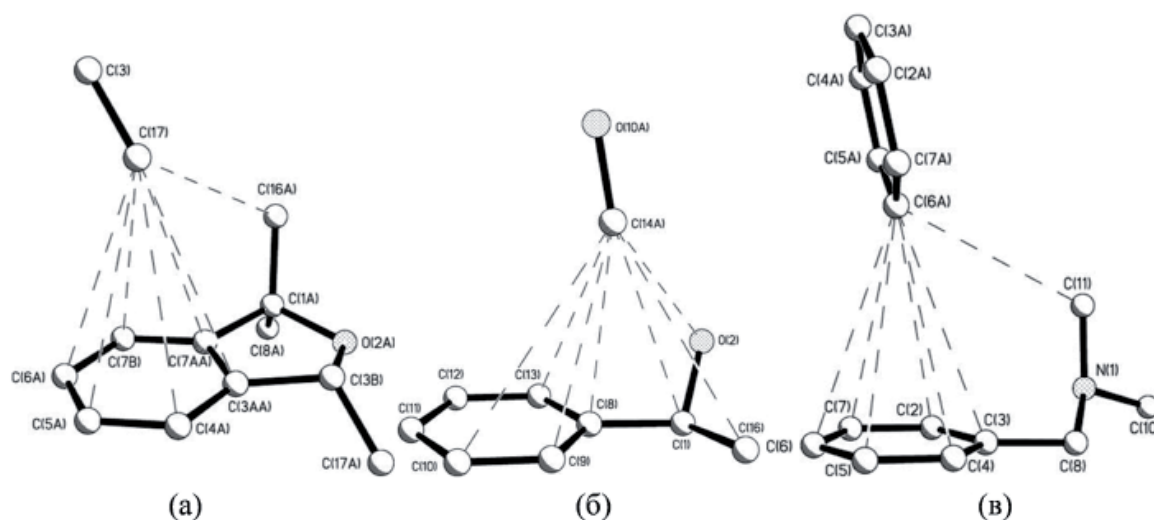


Рис. 4. Примеры взаимодействия активных атомов с фрагментами соседних молекул в структуре II (а), (б) и в структуре III (в).

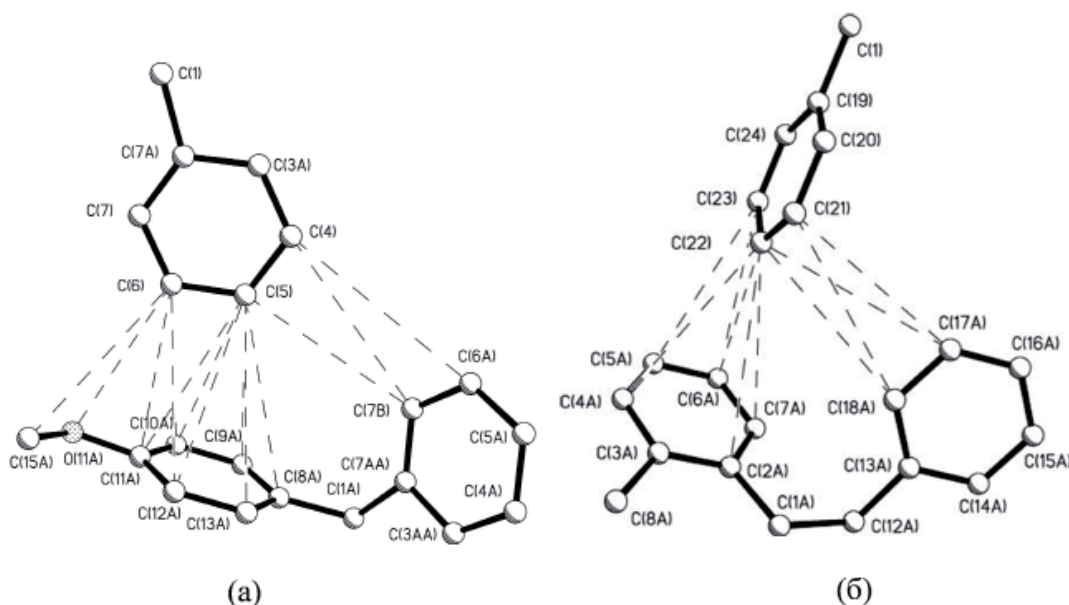


Рис. 5. Примеры «хелатных ловушек» в структуре II (а) и в структуре I (б)

удерживают этот фрагмент. Будем называть такой межмолекулярный контакт «хелатной ловушкой». Так в кристаллической структуре II атомы углерода C(4), C(5), C(6) фенильного кольца удерживаются эффективными контактами, которые образуют эти атомы с арильным (11 ПЯК) и фенильным (3 ПЯК) фрагментами соседней молекулы (рис. 5 а). Аналогичная «хелатная ловушка» была обнаружена в структуре I. Атомы C(21), C(22), C(23) образуют эффективные атом-атомные контакты с фенильным (4 ПЯК) и арильным (6 ПЯК) фрагментами соседней молекулы (рис. 5 б).

Выводы

Показана возможность использования особенностей потенциальной кривой (ПЯК, ЛК и ПК) и анализа межмолекулярных атом-атомных контактов между отдельными фрагментами молекул для исследования и описания супрамолекулярной структуры молекулярных кристаллов. Анализ активности атомов в образовании межмолекулярных контактов позволяет представить взаимодействие молекул в димере двух соседних молекул не как сумму атом-атомных контактов, а как совокупность более сильных взаимодействий фрагментов одной молекулы с отдельными атомами или целыми фрагментами другой молекулы этого димера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты 17-02-00835-а и 17-42-330787.

Список литературы

1. Cambridge Structural Database. Version 5.38. University of Cambridge, UK.
2. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М: Наука, 1971. 424 с.
3. Зоркий П.М., Зоркая О.Н. // Журн. структур. химии. 1998. № 1. Т. 39. С. 126.
4. Зефиоров Ю.В., Зоркий П.М. // Журн. структур. химии. 1974. № 1. Т. 15. С. 118-122.

5. Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии. 1989. № 5. Т. 58. С. 713-746; 1995. № 5. Т. 64. С. 446-460.
6. Зоркий П.М., Зоркая О.Н. // Журн. структур. химии. 2000. № 5. Т. 41. С. 1054-1066.
7. Малеев А.В., Седов Б.Б., Житков И.К., Рау В.Г. // Журн. структур. химии. 2007. № 1. Т. 48. С. 148.
8. Shishkin O.V., Dyakonenko V.V., Maleev A.V., Schollmeyer D., Vysotsky M.O. // CrystEngComm. 2011. Т. 13. Р. 800.
9. Shishkin O.V., Dyakonenko V.V., Maleev A.V. // CrystEngComm. 2012. Т. 14. Р. 1795.
10. Shishkin O.V., Zubatyuk R.I., Maleev A.V., Boese R. // Structural Chemistry. 2014. Т. 25. № 5. Р. 1547.
11. Грибов Л.А. // Журн. структур. химии. 2005. Т. 46. № 2. С. 311.
12. Williams D.E., Houpt D.J. // Acta Crystallographica. 1986. В 42. Р. 286.

ОЦЕНКА ЧИСЛА $p2$ -РАЗБИЕНИЙ ПЛОСКОСТИ НА ПОЛИГЕКСЫ ЗАДАННОЙ ПЛОЩАДИ

<https://doi.org/10.31241/MIEN.2018.14.11>

Шутов А.В.¹, Коломейкина Е.В.²

¹ Владимирский государственный университет, Владимир, a1981@mail.ru

² МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, pihta2@rambler.ru

Аннотация

В работе рассматривается задача о числе $p2$ -разбиений плоскости на полигексы заданной площади. То есть таких разбиений, при которых любую фигуру разбиения можно перевести в любую другую фигуру этого разбиения параллельным переносом либо центральной симметрией, причем преобразование переводит все разбиение в себя. Пусть $t(n)$ – число $p2$ -разбиений плоскости на полигексы площади n . Доказано, что справедливо неравенство $C_1 \cdot 2^n \leq t(n) \leq C_2 \cdot n^5 \cdot 3,42^n$. При доказательстве нижней оценки использована явная конструкция, позволяющая построить требуемое число $p2$ -разбиений плоскости. Доказательство верхней оценки основано на критерии Конвея существования $p2$ -разбиений плоскости и на теории самонепересекающихся блужданий на гексагональной решетке.

Полигекс представляет собой связную фигуру на плоскости, составленную из конечного числа единичных правильных шестиугольников, примыкающих друг к другу по целым сторонам. Полигексы можно рассматривать как конечные подмножества шестиугольного паркета со связной внутренностью. Название полигекс было предложено Д. Кларнером [18]. Полигексы изучались в работах Гарднера [1-4], Голомба [5], Радса [24], Майерса [22], Малеева [6, 21], Факуды [14, 15] и других авторов. Большой вклад в