

ОСОБЕННОСТИ СТЕРЕОХИМИИ sp^2 -ГИБРИДНЫХ АТОМОВ УГЛЕРОДА В КРИСТАЛЛАХ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ¹

© 2005 А.П. Шевченко²

С использованием стереоатомной модели проведен кристаллохимический анализ 242 углеводородов, содержащих атомы углерода только в sp^2 -гибридном состоянии. Установлены характеристики полиэдров Вороного-Дирихле 5831 сорта атомов углерода и 3840 атомов водорода или дейтерия. Средние значения объема полиэдров Вороного-Дирихле атомов С и Н использованы для расчета плотности изученных кристаллов. Проведено разделение внутри- и межмолекулярных невалентных контактов, соответствующих граням между полиэдрами Вороного-Дирихле, по их рангу, равному минимальному числу связей между атомами, образующими контакт. Показано, что средняя длина контактов с нулевым рангом близка по величине к равновесному расстоянию соответствующего атом-атомного потенциала.

С целью получения характеристик невалентных взаимодействий $C \cdots C$, $C \cdots H$ и $H \cdots H$ в структуре углеводородов, содержащих только sp^2 -гибридные атомы углерода, в данной работе их кристаллы изучены с помощью стереоатомной модели [1]. В рамках этой модели образом атома в структуре кристалла считается его полиэдр Вороного-Дирихле (ВД) (рис. 1, табл. 1), определяемый как область пересечения содержащих центральный атом полупространств, ограниченных плоскостями, которые проходят перпендикулярно отрезкам, соединяющим центральный атом с его соседями, через их середину. Так как все точки, расположенные внутри полиэдра ВД, находятся ближе к центральному атому, чем к прочим атомам структуры, такой полиэдр называют также областью действия атома. На наш взгляд, при анализе кристаллохимической роли атомов в структуре вещества наиболее важны:

— объем полиэдра ВД ($V_{\text{ВД}}$) и его одномерный аналог — радиус сферического домена ($R_{\text{СД}}$), объем которого равен $V_{\text{ВД}}$;

¹Представлена доктором химических наук профессором В.Н. Сержкиным.

²Шевченко Александр Петрович (shevchen@ssu.samara.ru), кафедра неорганической химии Самарского государственного университета, 443011, Россия, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

- второй момент инерции полиэдра ВД (G_3), характеризующий равномерность окружения рассматриваемого атома;
- телесный угол граней (Ω) полиэдра ВД, измеряемый в процентах от полного телесного угла сферы, равного 4π ср.

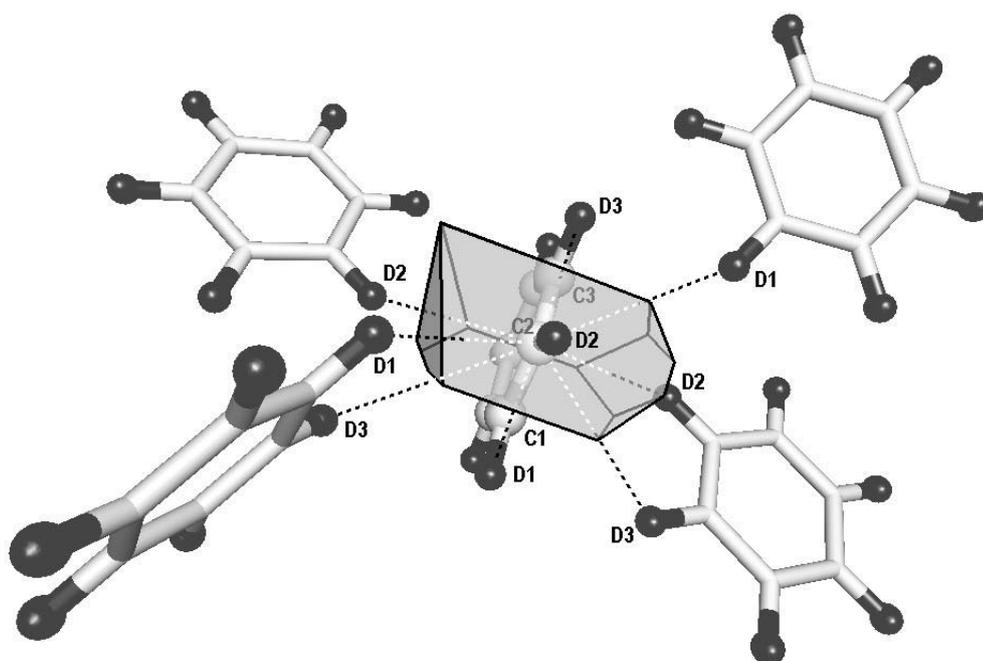


Рис. 1. Фрагмент структуры бензола C_6D_6 {BENZEN06} [2] и полиэдр ВД атома углерода C(2). Обозначены центральный атом полиэдра ВД и атомы, образующие его грани

Грани в полиэдре ВД некоторого атома A образуют лишь те соседние атомы B , взаимодействие которых с атомом A наиболее существенно. При этом число граней полиэдра ВД атома A в общем случае больше, чем его классическое координационное число, вследствие того, что некоторые грани отвечают атомам B , которые не образуют химических связей с центральным атомом полиэдра (табл. 1). Связям $A-B$ обычно отвечают короткие расстояния $r(A-B)$ и большие $\Omega(A-B)$, причем отрезок $A-B$ всегда пересекает соответствующую ему грань полиэдра ВД (прямой контакт, рис. 1). Невалентным же контактам $A \cdots B$ соответствуют сравнительно длинные $r(A \cdots B)$ и маленькие $\Omega(A \cdots B)$, при этом отрезок $A \cdots B$ может и не пересекать соответствующую ему грань полиэдра ВД (непрямой контакт, табл. 1 и рис. 1).

Межатомные контакты $A-B$ или $A \cdots B$ у смежных полиэдров ВД можно классифицировать также по числу химических связей в кратчайшей цепи, соединяющей в структуре кристалла атомы A и B . Примем, что число таких связей определяет ранг (τ) межатомного контакта. Тогда, согласно

данным табл. 1, для любых химических связей $\tau = 1$ (например, $C(2) - C(3)$, $C(2) - C(1)$, $C(2) - C(2)$), а для атомов A и B , входящих в состав цепи $A-C-B$, $\tau = 2$ (например, внутримолекулярные контакты $C(2) \cdots D(1)$, $C(2) \cdots D(3)$ и $D(2) \cdots C(3)$, рис. 1) и т.д. Если грань полиэдра ВД атома A образуется атомом B из другой молекулы (цепи или слоя), то ранг такого контакта $A \cdots B$ считается равным нулю, поскольку в структуре соединения отсутствует цепь связей, соединяющих атомы $A \cdots B$ (например, межмолекулярные контакты $C(2) \cdots D(1)$, $C(2) \cdots D(2)$ и др., рис. 1).

Таблица 1
Характеристики полиэдров ВД атомов $C(2)$ и $D(2)$ в структуре бензола C_6D_6 [2] {BENZEN06}

Центральный атом: $C(2)$ Характеристики полиэдра ВД: $R_{CD} = 1.182 \text{ \AA}$; $V_{ПВД} = 6.9 \text{ \AA}^3$; $G_3 = 0.097$									
№ п/п	Атом	$r, \text{ \AA}$	$\Omega, \%$	τ	№ п/п	Атом	$r, \text{ \AA}$	$\Omega, \%$	τ
1	D(2)	1.087	32.59	1	7	D(2)	3.055	4.54	0
2	C(1)	1.397	27.18	1	8	D(1)#	3.103	1.56	0
3	C(3)	1.397	27.39	1	9	D(3)#	3.303	1.19	0
4	D(3)#	2.152	0.04	2	10	D(1)#	3.441	0.69	0
5	D(1)#	2.159	0.08	2	11	D(3)#	3.480	0.18	0
6	D(2)	3.031	4.55	0					
Центральный атом: $D(2)$ Характеристики полиэдра ВД: $R_{CD} = 1.145 \text{ \AA}$; $V_{ПВД} = 13.4 \text{ \AA}^3$; $G_3 = 0.099$									
№ п/п	Атом	$r, \text{ \AA}$	$\Omega, \%$	τ	№ п/п	Атом	$r, \text{ \AA}$	$\Omega, \%$	τ
1	C(2)	1.087	32.59	1	11	C(1)	3.057	2.72	0
2	C(3)#	2.152	0.04	2	12	C(3)	3.065	4.77	0
3	D(3)#	2.471	7.18	3	13	D(1)	3.420	3.82	0
4	D(1)#	2.497	4.85	3	14	D(3)#	4.489	2.26	0
5	D(3)	2.502	11.52	0	15	D(1)#	3.604	2.18	0
6	D(1)	2.603	11.84	0	16	D(2)#	3.650	0.24	0
7	C(3)	3.018	3.35	0	17	D(2)#	3.650	0.24	0
8	C(1)	3.026	3.22	0	18	D(2)#	3.694	0.00	0
9	C(2)	3.031	4.55	0	19	D(2)#	3.694	0.00	0
10	C(2)	3.055	4.54	0	20	D(3)#	3.695	0.10	0

Примечание. Здесь и далее в фигурных скобках приведен код, под которым соединение зафиксировано в базе кристаллоструктурных данных [3]. r — длина контакта, Ω — соответствующая ему величина телесного угла, а τ — ранг контакта. Символом # помечены не прямые контакты.

При разбиении атомов одинакового сорта на подгруппы обычно учитывают состав их первой координационной сферы [4]. По этому признаку в структуре рассматриваемых углеводородов можно выделить три типа атомов углерода: $C(H_2C)$, $C(HC_2)$ и $C(C_3)$. В используемых обозначениях перед скобками указан символ центрального атома, а в скобках приведены все атомы, образовавшие химические связи с центральным (или состав его первой координационной сферы). Каждый такой тип при необходимости можно разделить на ряд подтипов, если принять во внимание природу атомов,

химически связанных с атомами, указанными в скобках (или состав второй координационной сферы рассматриваемого центрального атома). Последний вариант разделения на типы полезен для атомов водорода, которые в углеводородах химически связаны только с одним атомом углерода, т.е. относятся к типу $H(C)$. Для обозначения таких типов будем указывать в скобках помимо состава первой координационной сферы также состав второй координационной сферы, отделяя его косой чертой. Так, рассматриваемые углеводороды содержат только два типа атомов водорода, которые, с учетом сказанного, можно обозначить как $H(C/HC)$ или $H(C/C_2)$. Если потребуется дальнейшая детализация типов, то приведенную процедуру можно продолжить, включив в обозначение типа составы не только первой и второй, но и третьей, четвертой и других координационных сфер. Например, в молекуле стирола $C_6H_5 - CH = CH_2$ концевому атому углерода, связанному с двумя атомами водорода, в зависимости от числа учтенных координационных сфер (1, 2, 3 и 4), будут отвечать соответственно типы $C(H_2C)$, $C(H_2C/HC)$, $C(H_2C/HC/C_2)$, $C(H_2C/HC/C_2/H_2C_2)$, а в молекуле бензола любой атом водорода при учете четырех сфер относится к типу $H(C/C_2/H_2C_2/H_2C)$.

Согласно [5], совокупность чисел, указывающих количество атомов соответственно в 1, 2, 3... k координационной сфере, называется координационной последовательностью, рассчитанной для k координационных сфер. В кристаллохимии это понятие часто используется для топологического анализа кристаллических структур [6] и при их классификации [7]. В предлагаемом нами обозначении типов помимо числа атомов в координационных сферах учтен также их химический состав.

В данной работе рассмотрены все имеющиеся в Кембриджском банке данных [3] углеводороды, содержащие атомы углерода только в sp^2 -гибридном состоянии, структура кристаллов которых определена с фактором расходимости не более 10% и не имеет статистически разупорядоченных атомов или ошибок в структурных данных. Указанным условиям удовлетворяло 242 соединения, в которых присутствовало 5831 кристаллографически разный сорт атомов углерода и 3840 сортов атомов водорода или дейтерия (70 атомов в девяти соединениях). Так как природа изотопа (H или D) практически не изменяет геометрию структуры, то далее они не разделяются и все рассматриваются как атомы водорода. Анализ данных выполнен с помощью комплекса структурно-топологических программ TOPOS [8]. Расчет координационных чисел всех атомов осуществляли методом пересекающихся сфер [9].

Согласно данным табл. 2, при уменьшении числа атомов водорода, связанных с одним sp^2 -гибридным атомом углерода, среднестатистическая величина его $R_{CД}$ (или $V_{ПВД}$) возрастает из-за меньшего по сравнению с атомом C ковалентного радиуса атома H . По той же причине величина G_3 максимальна для концевых атомов C и убывает в ряду $C(H_2C) \rightarrow C(HC_2) \rightarrow C(C_3)$. Межатомное расстояние $C - C$ в том же ряду незна-

чительно увеличивается, а телесный угол граней полиэдров ВД, соответствующих связям $C-C$, в пределах 2σ не зависит от типа атома углерода.

Для оценки влияния сорта атомов окружения на величину R_{CD} центрального атома углерода используем отношение ν суммы телесных углов, приходящихся на грани полиэдров ВД, которые отвечают связям C_H , к полному телесному углу сферы. Полученная зависимость R_{CD} от ν представлена на рис. 2. На графике отчетливо выделяются три кластера, отвечающих трем возможным типам sp^2 -гибридных атомов углерода (табл. 2). Зависимость R_{CD} от ν близка к линейной и согласно МНК описывается уравнением

$$R_{CD} = 1.313(1) - 0.305(2) \nu \quad (1)$$

с модулем коэффициента корреляции (ρ) 0.859 для 5831 точки. Экстраполяция зависимости (1) до пересечения с осью ординат дает значение R_{CD} , равное 1.31 Å, которое отвечает размеру sp^2 -гибридного атома C в чисто углеродном окружении и близко поэтому к R_{CD} атомов в структуре графита (1.28 Å) [10]. С последней величиной в пределах σ совпадает и R_{CD} атомов углерода для типа $C(C_3)$ (табл. 2).

Таблица 2

Характеристики полиэдров ВД атомов в структуре углеводородов, содержащих углерод только в sp^2 -гибридном состоянии

Тип атома А	Число атомов	$R_{CD}(A)$, Å	$V_{ПВД}(A)$, Å ³	$G_3(A)$	Связи А – С	
					r , Å	Ω , %
Углерод						
$C(H_2C)$	12	1.07(2)	5.2(4)	0.133(8)	1.31(2)	26(1)
$C(HC_2)$	3816	1.18(3)	6.9(5)	0.128(8)	1.39(3)	28(1)
$C(C_3)$	2003	1.27(3)	8.6(7)	0.113(6)	1.43(4)	27(1)
$sp^2 - C$	5831	1.21(5)	7.5(10)	0.123(10)	1.40(4)	27(1)
Водород						
$H(C/H_C)$	24	1.46(4)	13.2(1.0)	0.097(2)	1.02(6)	32(1)
$H(C/C_2)$	3816	1.49(6)	13.9(1.6)	0.101(3)	0.02(6)	32(1)
$H(C)$	3840	1.49(6)	13.9(1.6)	0.101(3)	0.99(6)	33(1)

Примечание. r – средняя длина связи, а Ω – величина телесного угла для отвечающей ей грани полиэдра ВД. Усредненные по всем типам характеристики атомов C и H указаны соответственно в строках $sp^2 - C$ и $H(C)$.

Характеристики полиэдров ВД атомов водорода (табл. 2) свидетельствуют, что изменение состава их второй координационной сферы почти не влияет на величину G_3 и межатомное расстояние $r(C-H)$, что неудивительно, так как положение атомов водорода в большинстве структур определено на основании геометрических соображений. Величина R_{CD} (или $V_{ПВД}$) атома H также практически не зависит от состава второй координационной сферы, что указывает на отсутствие влияния невалентных контактов $H \cdots C$ или $H \cdots H$ на размер атома водорода.

Полученные средние величины $V_{ПВД}$ атомов C и H (табл. 2) можно использовать для расчета объема молекул $V_{мол.}$ и плотности кристаллов

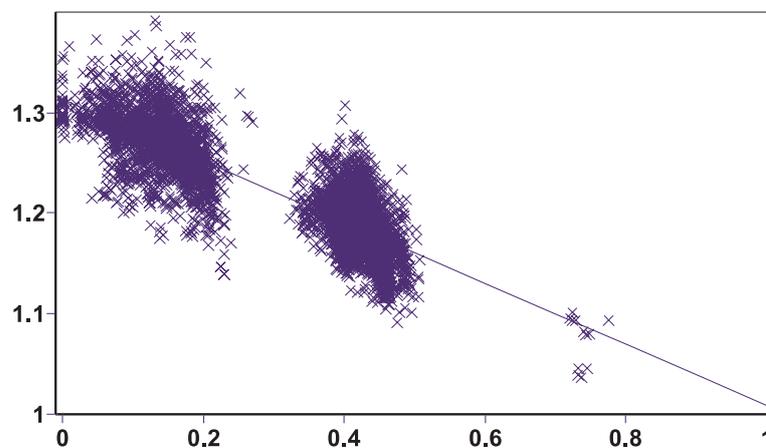


Рис. 2. Зависимость R_{CD} атомов sp^2 -гибридного углерода от величины ν (ν — отношение суммарного телесного угла, отвечающего граням $C-H$, к полному телесному углу). На рисунке также показана линия регрессии, описываемая уравнением (1)

$d_{пвд}$ углеводородов. Если для некоторого углеводорода C_nH_m известна (или постулируется) определенная структурная формула молекула, то в общем случае

$$V_{\text{мол.}}(C_nH_m) = \sum_{i=1}^3 p_i V_{\text{пвд}}(C(H_{3-i}C_i)) + m V_{\text{пвд}}(H), \quad (2)$$

где p_i — количество атомов углерода заданного типа, причем $\sum_{i=1}^3 p_i = n$.

Для атомов водорода использовали значение $V_{\text{пвд}}$, усредненное по всем типам. Например, в молекуле 1,2,3-трис(дифенилметил)циклопропана $C_{42}H_{30}$ {XALNUT} [11], содержащей 30 атомов типа $C(HC_2)$ и 12 — типа $C(C_3)$, рассчитанный объем

$$V_{\text{мол.}} = 30 \cdot 6.9 + 12 \cdot 8.6 + 30 \cdot 13.9 = 727.2 \text{ \AA}^3,$$

а $d_{пвд} = 1.221 \text{ г/см}^3$. Экспериментально установленный объем молекулы $C_{42}H_{30}$, полученный на основе данных о параметрах элементарной ячейки, равен 729.3 \AA^3 , а рентгеновская плотность кристаллов $d_{\text{рент.}}$ составляет 1.218 г/см^3 , что, на наш взгляд, удовлетворительно согласуется с рассчитанными значениями. Подобная процедура вычисления $d_{пвд}$ была проведена для всех рассмотренных углеводородов. Полученное распределение ($d_{\text{рент.}}$, $d_{пвд}$) описывается МНК-зависимостью

$$d_{пвд} = 0.958 d_{\text{рент.}} + 0.038 \quad (|\rho| = 0.755). \quad (3)$$

Величина отношения $\gamma = d_{пвд}/d_{\text{рент.}}$ в углеводородах, содержащих атомы углерода только в sp^2 -гибридном состоянии, лежит в диапазоне от 0.81 до 1.08. Наибольшие отклонения отвечают структурам, данные для которых

Таблица 3

Структуры, характеризующиеся большими отклонениями
 $d_{\text{рент.}}$ от $d_{\text{ПВД}}$

№ П/П	Формула	Название углеводорода	$d_{\text{рент.}}$, г/см ³	$d_{\text{ПВД}}$, г/см ³	γ	Код в базе данных [3]	Лит.
1	C_6H_6	бензол	1.29	1.03	0.80	BENZEN04	[12]
2	$C_{12}D_{10}$	декадейтеро-бифенил	1.34	1.21	0.90	BIPHEN06	[13]
3	$C_{18}D_{18}$	(18)аннулен	1.14	1.03	0.90	ANULEN	[14]
4	$C_{36}H_{12}$	C_{36} фуллерен	1.50	1.61	1.07	NARZEL	[15]
5	$C_{42}H_{24}$ ($C_{16}H_{10}$) _{0.5} (C_6H_6) _{0.5}	9,9'-би(дибензо-(2,3-В) (7,8-Н)флюорена) пирена и бензола сольфат	1.22	1.31	1.07	QULCAB	—
6	$C_{16}H_8$	циклический бикалицен	1.31	1.41	1.08	BIVZIP01	[16]

представлены в табл. 3. Положительные отклонения $d_{\text{ПВД}}$ от $d_{\text{рент.}}$ связаны со стерическими затруднениями при упаковке в одной и той же структуре либо трех различных по составу и строению молекул $C_{42}H_{24}$, $C_{16}H_{10}$ и C_6H_6 {QULCAB} или чашеобразных молекул $C_{36}H_{12}$ [15], углеродный каркас которых является недостроенной молекулой фуллерена. Напротив, отрицательные отклонения можно объяснить более плотной, чем среднестатистическая, упаковкой молекул в кристалле из-за специфики их формы (бифенил $C_{12}D_{10}$ [13], (18)аннулен $C_{18}H_{18}$ [14]) или(и) по причине проведения структурного эксперимента при повышенном давлении (бензол C_6H_6 [12]).

Исходя из данных табл. 2 и учитывая уравнение (2), плотность полициенов $C_{4n+2}H_{2n+4}$ (ПЦ) и пара-полифенилов $C_{6n}H_{4n+2}$ (ПФ) можно оценить по формулам

$$d_{\text{ПВД}}(\text{ПЦ}) = \frac{1.66 \cdot (25.03n + 14.03)}{29.40n + 33.00}, \quad (4)$$

$$d_{\text{ПВД}}(\text{ПФ}) = \frac{1.66 \cdot (38.05n + 1.01)}{50.20n + 12.20}. \quad (5)$$

Данные, полученные по уравнениям (4) и (5), в целом неплохо согласуются с соответствующими им величинами $d_{\text{рент.}}$ (табл. 4), хотя во всех случаях значения, рассчитанные из атомных объемов, несколько занижены (рис. 3). Следует отметить, что при $n = 0$ для ряда полициенов и полифенилов получаем соответственно плотности $d_{\text{ПВД}}$ для этилена (0.706 г/см³) и квазимолекулярного водорода (0.137 г/см³), значения которых, на наш взгляд, удовлетворительно согласуются с рентгеновской плотностью C_2H_4 {ETHLEN10} ($d_{\text{рент.}} = 0.750$ г/см³) и H_2 [17] (0.088 г/см³). Заметим, что на основании зависимостей (4) и (5) можно рассчитать предельное значение плотности при бесконечно большом n , которое равно для полициенов 1.413 и для полифенилов 1.258 г/см³. Если плотности углеводородов рассматриваемых рядов имеют предел, то таковой отсутствует у величины G_3 их молекулярного полиэдра ВД [18], т.е. совокупности полиэдров ВД всех атомов, относящихся к одной молекуле. Так, в структуре ПЦ и ПФ при росте n (табл. 4) G_3 закономерно увеличивается.

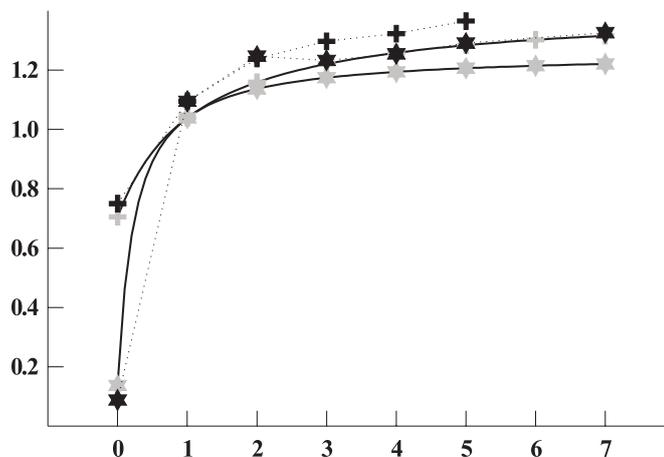


Рис. 3. Зависимость рентгеновской (черные символы, 1 и 2) и рассчитанной по уравнениям (4) и (5) (серые символы, 3 и 4) плотности полициклов $C_{4n+2}H_{2n+4}$ (1 и 3) и пара-полифенилов $C_{6n}H_{4n+2}$ (2 и 4) от n . При $n = 0$ на рисунке показаны точки, отвечающие кристаллам этилена и молекулярного водорода, а при $n = 1$ — бензола

Как известно, одной из наиболее используемых характеристик структуры любых кристаллов является набор межатомных расстояний. В классических методиках кристаллохимического анализа необходимо искусственно ограничивать рассматриваемые дальние контакты некоторым верхним пределом [19], так как при увеличении длины контактов их частота встречаемости N в целом возрастает (рис. 4, пунктирная линия). В стереоатомной модели такое ограничение возникает самопроизвольно, так как в качестве соседних учитываются только те атомы, которые имеют общие грани полиэдров ВД (рис. 4, жирная линия).

Дополнительный анализ распределений длин контактов по частоте встречаемости показывает, что они разделяются на группы по рангу контакта (табл. 5). Так, на рис. 4 пик при малых расстояниях отвечает химическим связям $C-C$. Если пропустить крошечный пик с максимумом при 2.09 \AA , отвечающий квадратным циклам, то второй пик (2.39 \AA) соответствует исключительно контактам второго ранга, а третий пик (2.75 \AA) — третьего. Контакты $C \cdots C$ более высокого ранга сравнительно редки в рассматриваемых углеводородах и близки по своей длине к межмолекулярным с $\tau = 0$, каковыми в основном (тонкая линия на рис. 4) и образован последний пик с максимумом при $r = 3.79 \text{ \AA}$.

Согласно данным табл. 5, все контакты с $\tau = 2$ являются непрямыми, что указывает на их сильный отталкивательный характер. Основная доля прямых невалентных контактов приходится на $H \cdots H$ взаимодействия с τ , равным 0 или больше 4. Невалентные контакты $C \cdots H$ и $C \cdots C$ чаще не прямые (кроме $C \cdots H$ взаимодействий при $\tau = 5$, табл. 5). С увеличением ранга средняя длина рассматриваемых контактов возрастает, не превышая

Таблица 4

Характеристики кристаллов некоторых углеводородов

Состав	Простр. группа	$V_{\text{мол.}}, \text{Å}$		$d_{\text{рент.}}, \text{г/см}^3$	$d_{\text{ПВД}}, \text{г/см}^3$	G_3	Код в базе данных [3]
		эксп.	выч.				
C_2H_4	$P2_1/n$	62.1	66	0.750	0.706	0.0901	ETHLEN10
C_6H_6	$Pbca$	118.5	124.8	1.095	1.039	0.1001	BENZEN01
Полициены							
$C_{10}H_8$	$P2_1/a$	171.9	183.6	1.239	1.159	0.1086	NAPHTA06
$C_{14}H_{10}$	$P2_1/a$	228.2	242.4	1.297	1.221	0.1260	ANTCEN09
$C_{18}H_{12}$	$P1$	286.5	301.2	1.323	1.258	0.1448	TETCEN01
$C_{22}H_{14}$	$P1$	338.7	360	1.365	1.284	0.1703	PENCEN01
Полифенилы							
$C_{12}H_{10}$	$P2_1/a$	205.3	225.2	1.247	1.137	0.1221	BIPHEN03
$C_{18}H_{14}$	$P2_1/a$	310.2	325.6	1.233	1.174	0.1587	TERPHEN06
$C_{24}H_{18}$	$P2_1/a$	405.3	426	1.255	1.194	0.2076	QUPHEN
$C_{30}H_{22}$	$P2_1/c$	492.0	526.4	1.291	1.206	0.2591	ZZZNKU01
$C_{42}H_{30}$	$P2_1/c$	669.9	727.2	1.326	1.221	0.3803	LIMCUF

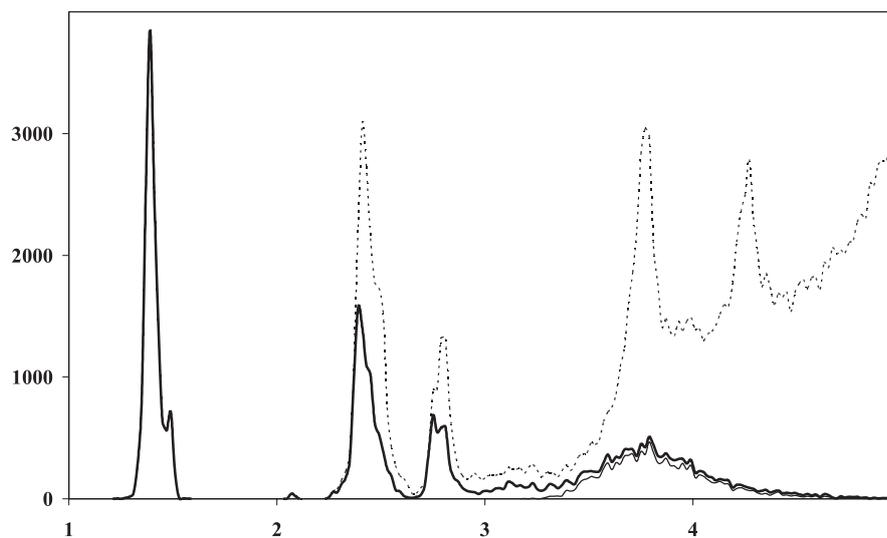


Рис. 4. Сравнение распределений по частоте встречаемости (N) длин контактов $C-C$ (r , шаг сканирования 0.02 Å), рассчитанных с помощью стереоатомной модели (жирная линия, 41429 контактов) и классическим методом (пунктирная линия, 182668 контактов). Для валентных связей $C-C$ оба метода дают идентичные распределения (жирная и пунктирная линии налагаются друг на друга). Числами помечены значения абсциссы, отвечающие соответствующему максимуму. Тонкой линией представлено распределение для межмолекулярных контактов, которым отвечает ранг, равный нулю. Все графики получены при анализе структуры 242 углеводородов с sp^2 -гибридными атомами C

в пределах погрешности величины для контактов с нулевым рангом. Существенно, что найденные значения $r(H \cdots H)$, $r(C \cdots H)$ и $r(C \cdots C)$ при $\tau = 0$ (табл. 5) близки к равновесному расстоянию R_{eq} парного потенциала невалентного взаимодействия, которое, согласно [20], равно 3.36, 3.29 и 3.89 Å соответственно. В связи с этим отметим, что представляет интерес поиск взаимосвязи вида распределения длины межмолекулярных контактов для пары атомов фиксированного химического сорта и соответствующего межатомного потенциала.

Таблица 5

Зависимость от типа и ранга межатомных взаимодействий их числа, средней длины, а также доли прямых контактов в структуре рассматриваемых углеводородов

Тип	Ранг контактов (τ)								
	1	2	3	4	5	6	7	> 7	0
Число контактов									
<i>H-H</i>	—	24	5156	1116	789	246	705	926	28104
<i>C-H</i>	3881	6727	1698	1169	794	765	442	683	23891
<i>C-C</i>	13861	9206	4600	836	712	617	532	950	11217
Доля прямых контактов (в %)									
<i>H-H</i>	—	0	3	90	91	69	59	36	61
<i>C-H</i>	100	0	0	36	59	34	15	30	42
<i>C-C</i>	100	0	23	28	27	26	20	49	44
Средняя длина контактов (в Å)									
<i>H-H</i>	—	1.8(1)	2.3(1)	2.5(2)	2.4(5)	2.9(6)	3.2(5)	3.8(6)	3.4(5)
<i>C-H</i>	0.99(6)	2.05(6)	2.7(1)	3.0(3)	3.0(4)	3.3(4)	3.7(4)	3.9(5)	3.5(4)
<i>C-C</i>	1.40(4)	2.42(6)	2.8(1)	3.3(2)	3.4(3)	3.8(4)	4.0(4)	4.0(4)	3.8(3)

Примечание. Учитываются как прямые, так и не прямые контакты соответствующего ранга.

Литература

- [1] Blatov V.A., Serezhkin V. N. Stereoatomic Model of the Structure of Inorganic and Coordination Compounds // Russ. J. Inorg. Chem. Suppl. 2000. P. 105–220.
- [2] Jeffrey G.A., Ruble J.R., McMullan R.K. et al. The Crystal Structure of Deuterated Benzene // Proc. Roy. Soc. 1987. V. 414. P. 47.
- [3] Cambridge structural database system. Ver. 5/25. Cambridge Crystallographic Data Centre, 2003. <http://www.ccdc.cam.ac.uk>
- [4] Яровой С.С. Методы расчета физико-химических свойств углеводородов. М.: Химия, 1978. 256 с.
- [5] Brunner G.O., Laves F. // Zum Problem der Koordinationszahl. Wiss. Z. Tech. Univ. Dresden. 1971. B. 20. S. 387–390.

- [6] Plyushin G.D., Blatov V.A., Zakutkin Yu. A. Crystal chemistry of orthosilicates and their analogs: the classification by topological types of suprapolyhedral structural units // *Acta Cryst.* 2002. V. B58. P. 948–964.
- [7] Blatov V.A., Zakutkin Yu.A. Comparative topological analysis of simple anhydrous borates, carbonates and nitrates // *Z. Kristallogr.* 2002. V. 217. P. 464–473.
- [8] Блатов В.А., Шевченко А.П., Серезжкин В.Н. Автоматизация кристаллохимического анализа — комплекс компьютерных программ TOPOS // *Координац. химия.* 1999. Т. 25. №7. С. 483–497.
- [9] Серезжкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. Метод пересекающихся сфер для определения координационного числа атомов в структуре кристаллов // *Журн. неорган. химии.* 1997. Т. 42. №12. С. 2036–2077.
- [10] Шевченко А.П. Домены атомов в кристаллах элементов второго периода // *Журн. физ. химии.* 2002. Т. 76. №2. С. 291–294.
- [11] Iyoda M., Nakamura N., Mie Todaka et al. Novel synthesis of hexaaryl[3]-radialenes via dibromo[3]dendralenes // *Tetrahedron Lett.* 2000. V. 41. No. 36. P. 7059–7064.
- [12] Fourme R., Andre D., Renaud M. A redetermination and group-refinement of the molecular packing of benzene II at 25 kilobars // *Acta Cryst.* 1971. V. B27. No. 6. P. 1275–1276.
- [13] Cailleau H., Baudour J.L., Zeyen C.M.E. Structural phase transition in polyphenyls. VII. A neutron diffraction study of the structural phase transition in biphenyl-d10 // *Acta Cryst.* 1979. V. B35. No. 2. P. 426–432.
- [14] Bregman J., Hirshfeld F.L., Rabinovich D. et al. The crystal structure of [18]annulene, I. X-ray study // *Acta Cryst.* 1965. V. 19. No. 2. P. 227–243.
- [15] Forkey D. M., Attar S., Noll B.C. et al. Crystallographic Characterization of the Molecular Structure and Solid State Packing of the Fullerene-Shaped Hydrocarbon $C_{36}H_{12}$ // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. No. 24. P. 5766–5767.
- [16] Sugimoto T., Shibata M., Yoneda S. et al. Electronic structure of cyclic bicalicenes // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. V. 108. No. 22. P. 7032–7038.
- [17] Ишмаев С.Н., Садиков И.П., Чернышев А.А. и др. Нейтроноструктурные исследования твердого параводорода под давлением до 24 кбар // *Журн. exper. и теорет. физики.* 1983. Т. 84. №1. С. 394–403.
- [18] Peresyapkina E.V., Blatov V.A. Molecular coordination numbers in crystal structures of organic compounds // *Acta Cryst.* 2000. V. B56. P. 501–511.
- [19] Rowland R.S., Taylor R. Intermolecular Nonbonded Contact Distances in Organic Crystal Structures: Comparison with Distances Expected from van der Waals Radii // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. No. 18. P. 7384–7391.
- [20] Dunitz J.D., Gavezzotti A. Attractions and Repulsions in Molecular Crystals: What Can Be Learned from the Crystal Structures of Condensed Ring Aromatic Hydrocarbons? // *Acc. Chem. Res.* 1999. V. 32. No. 8. P. 677–684.

Поступила в редакцию 22/II/2005;
в окончательном варианте — 22/II/2005.

STEREOCHEMISTRY FEATURES OF sp^2 -HYBRID CARBON ATOMS IN UNSATURATED HYDROCARBON CRYSTALS³

© 2005 A.P. Shevchenko⁴

The stereoatomic model is used to perform a crystal chemical analysis of 242 hydrocarbons containing only sp^2 hybrid carbon atoms. The characteristics of the Voronoi–Dirichlet polyhedra of 5831 kinds of carbon atoms and 3840 kinds of hydrogen or deuterium atoms are determined. The mean the Voronoi–Dirichlet polyhedron volumes for C and H are used to calculate the densities of the crystals studied. It is proposed that the intra- and intermolecular nonvalent contacts that formed faces of the Voronoi–Dirichlet polyhedra could be classified according to their rank, which is equal to the minimum number of valence bonds between the atoms that formed a contact. It is shown that the mean length of contacts with rank zero is close to the equilibrium distance of the corresponding atom–atom potential.

Paper received 22/II/2005.

Paper accepted 22/II/2005.

³Communicated by Dr. Sci. (Chem.) Prof. V.N. Serezhkin.

⁴Shevchenko Alexander Petrovich, Dept. of Inorganic Chemistry, Samara State University, Samara, 443011, Russia.