

УДК 548.31+548.314.5

ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫ РАДИУСЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
В ХИМИИ*Зефирова Ю. В., Зоркий П. М.*

Рассмотрены описанные в литературе системы ван-дер-ваальсовых радиусов (ВР) и проведено их сравнение. Проанализированы многочисленные пути применения ВР в различных областях химии, особенно в кристаллохимии, стереохимии и рентгеноструктурном анализе (в первую очередь для описания и интерпретации молекулярных конформаций и кристаллических структур, а также для расшифровки новых структур). Особое внимание уделено выявлению специфических невалентных взаимодействий (как меж-, так и внутримолекулярных). Рассмотрены некоторые структурно-биологические задачи, в частности образование «неправильных» пар оснований в ДНК, а также применение ВР для объяснения физико-химических свойств веществ. Обсуждены свойства кристаллов, определяемые эффективным объемом, размерами и формой молекул, особенности строения соединений внедрения, клатратов, органических проводников. Описано использование ВР для объяснения механизма и прогнозирования возможности протекания некоторых химических реакций.

Библиография — 173 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	713
II. Системы ван-дер-ваальсовых радиусов и дисперсия межмолекулярных контактов	714
III. Применение ван-дер-ваальсовых радиусов в кристаллохимии, стереохимии и рентгеноструктурном анализе	719
IV. Физико-химические свойства веществ	731
V. Химические реакции	737

I. ВВЕДЕНИЕ

В современной химии исключительно велика роль квантовомеханических представлений, и все же классическая теория строения молекул и классическая стереохимия, основы которых были заложены Бутлеровым, Кекуле, Вант-Гоффом, Ле Белем, Вернером, и поныне остаются фундаментом органической и координационной химии. В последние десятилетия они были существенно дополнены количественными геометрическими характеристиками молекулярных систем — в основном на базе эмпирических обобщений данных рентгеноструктурного анализа и других физических методов.

Одним из таких обобщений явилась система ковалентных радиусов, позволяющая оценивать длину валентных связей. Однако ввиду многообразия валентных состояний и существенных отклонений от аддитивности применение ковалентных радиусов оказалось весьма ограниченным. В практическом отношении более полезны таблицы «стан-

дартных» длин связей [1], которые в сочетании со «стандартными» значениями валентных углов дают возможность построить в первом приближении шарико-стержневую модель молекулы. Но и эти представления недостаточны, поскольку они не позволяют учесть невалентные внутримолекулярные взаимодействия и ничего не дают для анализа молекулярных упаковок.

Необходимость всестороннего обсуждения геометрии молекул и их упаковок потребовала создания аппарата ван-дер-ваальсовых радиусов (ВР), которые получили весьма широкое распространение и используются в самых различных областях химии. Казалось бы, в настоящее время, располагая такими эффективными средствами учета невалентных взаимодействий как атом-атомные потенциалы [2, 3], можно перейти к более строгому и точному количественному анализу геометрии молекулярных систем. Однако универсальность, простота, наглядность аппарата ВР делают целесообразным его применение для предварительных качественных оценок, а часто и для окончательного решения многих практически важных вопросов.

II. СИСТЕМЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ РАДИУСОВ И ДИСПЕРСИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОНТАКТОВ

Первые попытки связать расстояния между атомами соседних молекул в кристаллах с соответствующими радиусами атомов (или атомных группировок) появились в работах [4–6], где фигурировали и первые изображения объемных молекул в виде перекрывающихся ван-дер-ваальсовых сфер и кристаллических структур в виде касающихся плотно упакованных молекул. В книге Полинга [7] приведена первая таблица ВР, в качестве которых предлагалось использовать округленные значения ионных радиусов. Но только Китайгородский [8] в полной мере оценил значение этого подхода для химии и молекулярной физики и заложил основы теории плотной упаковки молекул.

Значения ВР, предложенные Китайгородским [8], были весьма близки к радиусам Полинга [7] (табл. 1). Впоследствии Китайгородский [9] несколько модифицировал свою таблицу (по нашему мнению, ухудшив ее). Общим недостатком этих систем ВР было то, что они строились на основе очень ограниченных структурных данных (иногда значение ВР устанавливалось лишь по одной структуре). И хотя предложенные значения ВР во многих случаях оказались близки к оптимальным, в принципе величины ВР являются существенно статистическими и должны определяться усреднением по большому числу структур.

По сути дела отправной точкой построения системы ВР служит основной постулат теории плотной упаковки молекул, согласно которому

Таблица 1
Ван-дер-ваальсовы атомные радиусы (в Å) элементов-органогенов

Элемент	Полинг, 1939 [7]	Китайгород- ский, 1955 [8]	Китайгородский, 1971 [9]	Бонди, 1964 [16]***	Зефилов, Зоркий, 1974 [11]
C	1,85*	1,72**	1,80	1,70	1,71
H	1,2	1,17	1,17	1,20	1,16
O	1,40	1,36	1,52	1,52	1,29
N	1,5	1,57	1,58	1,55	1,50
Cl	1,80	1,78	—	1,75	1,90
S	1,85	2,02	—	1,80	1,84 [15]

* Приведена полутолщина ароматической молекулы (в третьем издании книги [7] Полинг заменил эту величину на 1,70 Å, оставив прочие величины неизменными).

** Приведено значение радиуса атома углерода в ароматических молекулах; алифатическому углероду придается радиус 1,80 Å (в последующей работе [9] Китайгородский принял значение 1,80 Å в качестве универсального).

*** Приведены радиусы для атомов, образующих только обычные связи (в случае водорода — для алифатических соединений).

молекулы, ограниченные внешней поверхностью пересекающихся ван-дер-ваальсовых атомных сфер, в кристалле касаются, т. е. не проникают друг в друга и не висят в пустоте. Задача состоит в том, чтобы подобрать подходящие значения ВР. Китайгородский показал [8], что удовлетворительное решение этой задачи существует.

Будем использовать величины $\Delta r_{ij} = r_{ij} - (R_i + R_j)$, где R_i и R_j — ван-дер-ваальсовы радиусы, i и j — индексы атомов, принадлежащих соседним молекулам. Если ВР известны, то для каждой пары молекул можно найти наименьшее значение Δr_{ij} , т. е. $(\Delta r_{ij})_{\min}$. Фактически сформулированный постулат подразумевает, что величина $(\Delta r_{ij})_{\min}$ никогда не бывает отрицательной и равна нулю для некоторого числа контактов молекула — молекула, существование которых достаточно для обеспечения в кристалле трехмерной системы касаний (опорные контакты).

В действительности этот постулат выполняется с весьма невысокой точностью (отклонения превышают погрешности рентгеноструктурного анализа на один — два порядка). Чтобы сделать его более реалистичным, лучше принять для опорных контактов вместо равенства $\Delta r_{\min} = 0$ неравенство $|\Delta r_{\min}| < \delta$, считая, что величины Δr_{\min} могут быть и отрицательными (т. е. возможно перекрывание ван-дер-ваальсовых сфер), но величина δ достаточно мала. Китайгородский полагал [8], что постулат будет хорошо выполняться, если принять $\delta = 0,05 r_{ij}$. Однако, во-первых, отдельные отклонения сохраняются и в этом случае, во-вторых, объективно обоснованный выбор конкретного значения δ , гарантирующего корректное описание широкого круга молекулярных упаковок, по-видимому, вообще невозможен. Более глубокий анализ приводит к необходимости статистического подхода к ВР с учетом дисперсии межмолекулярных контактов.

Зависимость энергии взаимодействия ϕ двух свободных атомов А и В от расстояния между ними r выражается потенциальной кривой (рис. 1, а), имеющей минимум при равновесном расстоянии r_0 . Но если атомы А и В входят в состав некоторых молекул, «контактное» расстояние r_{AB} между ними окажется меньше r_0 . В этом можно убедиться с помощью гипотетического примера, показанного на рис. 1, б. Для простоты будем считать атомы, входящие в рассматриваемые трехатомные молекулы, одинаковыми; кроме того, будем считать, что молекулы могут сближаться, лишь передвигаясь поступательно вдоль некоторой оси. Если рассматривать энергию взаимодействия молекул как сумму атом-атомных потенциалов $\sum_{ij} \phi_{ij}$, то в равновесном

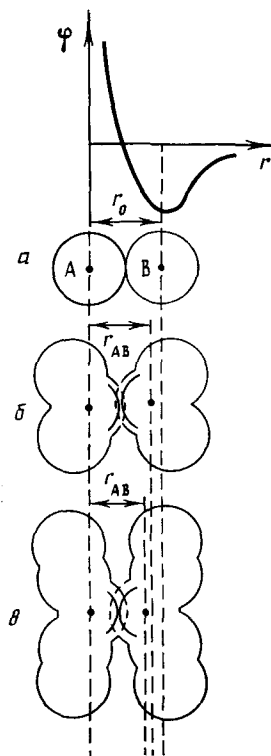


Рис. 1. Зависимость длины атом-атомного ван-дер-ваальсова контакта от состава и геометрии молекул: а — взаимодействие свободных атомов А и В, б — взаимодействие атомов А и В, входящих в состав трехатомных молекул, в — то же для пятиатомных молекул

положении молекул $r_{AB} < r_0$, так как при взаимодействии атомов, не контактирующих непосредственно, притяжение превалирует над отталкиванием, причем с укрупнением молекул (рис. 1, в) разность $r_0 - r_{AB}$ должна возрастать. Понятно, что эта разность зависит и от ориентации молекул.

Следовательно, ВР атома, строго говоря, вообще не является физической константой. Правда, быстрое возрастание энергии ϕ с уменьшением r_{AB} приводит к тому, что это расстояние быстро достигает квазипредельного значения. Последнее, собственно, и оправдывает существо-

вание табличных значений R . Но можно предположить, что для крупных молекул должны наблюдаться более короткие межмолекулярные контакты.

На самом деле эта тенденция маскируется индивидуальными особенностями состава, формы и укладки молекул. Картина резко усложняется, если обратиться к расположению не двух, а нескольких молекул. Стремление к укладке, обеспечивающей минимум энергии всей кристаллической структуры в целом, может привести к появлению локальных сжатий и разрежений, расположение которых в пространстве специфично для каждого конкретного кристалла. В разных молекулярных кристаллах межатомные расстояния, отвечающие опорным контактам данного типа $A...B$, могут быть достаточно различными; они должны быть распределены в некотором диапазоне. Для конкретной структуры ВР дают лишь наиболее вероятные (*a priori*) значения межмолекулярных контактов

Еще один существенный момент, осложняющий анализ межмолекулярных контактов с помощью ВР, состоит в следующем. Сформулированный выше постулат предполагает аддитивность ВР, т. е. опирается на комбинационное правило, согласно которому $\bar{r}_{AB} = (\bar{r}_{AA} + \bar{r}_{BB})/2 = R_A + R_B$, где \bar{r} — средняя длина опорного контакта. Однако это правило, на первый взгляд столь очевидное, в действительности не вытекает из каких-либо более общих соображений. Более того, наличие эффективных зарядов на атомах заставляет заранее предвидеть отклонения от аддитивности.

Авторы работы [10], рассматривая комбинационные правила, возможные для равновесных расстояний, отдают предпочтение формуле $r_0(AB) = \sqrt{r_0(AA) \cdot r_0(BB)}$. Применительно к межмолекулярным контактам это соответствует выражению $\bar{r}_{AB} = 2\sqrt{R_A R_B}$, которое лучше согласуется с опытом, чем обычно предполагаемая аддитивность, но это выясняется лишь при статистическом анализе [11].

Среднестатистические значения ВР элементов-органогенов были найдены [11] путем обработки рентгеноструктурных данных для 75 органических кристаллических структур без межмолекулярных водородных связей. Для каждой из этих структур был проведен отбор опорных контактов, обеспечивающих существование трехмерного каркаса «касаний». При расположении молекул в общей позиции минимальное число таких контактов равно четырем, при расположении в центре инверсии — шести. Уже при выборе опорных контактов необходимо задаться некоторой системой ВР. В качестве первого приближения были взяты радиусы Китайгородского [8] (кроме атома Cl, для которого использовалась величина 1,86 Å [12]). Поскольку окончательные (уточненные) значения ВР, приведенные в табл. 1, оказались достаточно близки к исходным, можно считать, что опорные контакты были выбраны в основном правильно.

Таблица 2

Межатомные расстояния в «опорных» межмолекулярных контактах и их сопоставление с ван-дер-ваальсовыми радиусами

Тип контакта	$R_i + R_j$			$2\sqrt{R_i R_j}$ [11]	\bar{r}_{ij}	r_{ij} (мин)	r_{ij} (макс)	n *
	[8]	[9]	[11]					
C...C	3,44	3,60	3,42	3,42	3,41	3,32	3,53	31
H...H	2,34	2,34	2,31	2,31	2,31	2,04	2,58	58
C...H	2,89	2,97	2,87	2,81	2,81	2,57	3,12	160
O...C	3,08	3,32	3,00	2,97	2,97	2,85	3,11	12
O...H	2,53	2,61	2,45	2,44	2,44	2,25	2,59	44
N...C	3,29	3,38	3,21	3,20	3,17	3,03	3,27	24
N...H	2,74	2,75	2,66	2,63	2,64	2,53	2,84	51
Cl...H	2,95	—	3,06	2,96	2,96	2,88	3,03	26

* n — число контактов, по которым проводилось усреднение.

В табл. 2, взятой из работы [11], приведены величины \bar{r}_{ij} для опорных контактов различного типа. Среднестатистические значения ВР были подобраны так, чтобы обеспечить наилучшее согласие величин \bar{r}_{ij} и $2\sqrt{R_i R_j}$; как уже было отмечено и как видно из табл. 2, это удается лучше, чем при использовании величин $R_i + R_j$. Последнее обстоятельство, по-видимому, можно интерпретировать следующим образом. Если атомы i и j — это атомы одного сорта, то $R_i = R_j$ и $R_i + R_j = 2\sqrt{R_i R_j}$; если же это атомы разных сортов, то $R_i + R_j > 2\sqrt{R_i R_j}$, т. е. согласно статистическим данным при контакте таких атомов наблюдается тенденция к некоторому перекрыванию ван-дер-ваальсовых сфер. Поскольку разноименные атомы часто имеют противоположные по знаку эффективные заряды, их сближение может быть обусловлено электростатическим притяжением.

Близость величин \bar{r}_{ij} и $2\sqrt{R_i R_j}$ позволяет положить в основу определения и использования ВР условие $|(r_{ij} - 2\sqrt{R_i R_j})_{\min}| \leq \delta$, где δ достаточно мало. Однако в силу традиции исследователи чаще пользуются классическим и более наглядным соотношением $|r_{ij} - (R_i + R_j)| \leq \delta$, в том числе и при употреблении радиусов, предложенных в работе [11]. Строго говоря, это неверно, но, поскольку различие между $2\sqrt{R_i R_j}$ и $R_i + R_j$ обычно невелико, это не приводит к существенным погрешностям, и в настоящей работе мы будем в некоторых случаях, следуя авторам цитируемых работ, пользоваться сравнением межмолекулярных (или невалентных внутримолекулярных) контактов с суммой ВР без специальных оговорок.

Для правильного понимания физической сущности сравнения r_{ij} с $2\sqrt{R_i R_j}$ или с $R_i + R_j$ важно охарактеризовать распределение величин r_{ij} , соответствующих опорным контактам определенного типа (т. е. контактам атомов определенной природы). С этой целью удобно использовать наблюдаемые предельные величины $r_{ij}(\text{мин})$ и $r_{ij}(\text{макс})$, которые приведены в табл. 2, а также величины $\Delta_1 = \bar{r}_{ij} - r_{ij}(\text{мин})$ и $\Delta_2 = r_{ij}(\text{макс}) - \bar{r}_{ij}$. Значения Δ обычно не превышают 0,3 Å, а для контактов, не включающих атомы H, 0,15 Å. Величины $2\sqrt{R_i R_j}$ достаточно хорошо «центрируют» интервал между $r_{ij}(\text{мин})$ и $r_{ij}(\text{макс})$, т. е. распределение близко к нормальному. В то же время величины $R_i + R_j$ для разноименных атомов обычно сильно смещены к верхнему пределу.

В табл. 1 сопоставлены наиболее известные и чаще всего употребляемые системы ВР¹. Как уже отмечалось выше, важнейшие значения ВР, полученные в работе [11], весьма близки к величинам, приводимым Китайгородским [8], за исключением ВР атомов S и Cl (в последнем случае расхождение обусловлено тем, что в монографии [8] не учтен специфический характер контактов Cl...Cl, см. ниже раздел III). Впоследствии, однако, для атома O было принято [9] существенно большее значение, совпадающее с величиной, рекомендуемой Бонди [16]. Заметим, что в работе [16] использовался статистический подход, хотя и по весьма небольшому объему данных, однако ряд существенных погрешностей исказил окончательные результаты.

Дело в том, что согласно исходному постулату теории плотной упаковки, для определения ВР должны использоваться опорные контакты. Это очевидное обстоятельство было упущено из виду в работах [9] и [16], что и привело к завышенному значению ВР атома O. Так, рассматривая на основании данных работы [17] кратчайшие межмолекулярные расстояния между двумя соседними молекулами хлоранила $C_6O_2Cl_4$, Бонди [16] оперирует «контактами» O...O 3,26 Å и O...C 3,06 Å, не замечая, что здесь же имеется расстояние O...C 2,85 Å (оно-то и соответствует опорному контакту), которое совершенно невозможно согласовать с принятым значением $R_O = 1,52$ Å. Аналогичная ошибка допущена Китайгородским [9] при рассмотрении структуры аллоксана $C_6H_2O_4$:

¹ К данным табл. 1 можно добавить среднестатистические ВР атомов F, Br, I из работ [13, 14].

в качестве «контактных» он выделяет расстояния О...О 2,94, 3,05 и 3,07 Å, откуда получает среднее значение $R_0 = 1,51$ Å, однако, как следует из приводимого здесь же рисунка, в этой структуре имеются опорные контакты О...С 2,79 Å, О...Н 2,38 и 2,47 Å, которые свидетельствуют о том, что такое значение ВР приводит к недопустимым перекрываниям ван-дер-ваальсовых сфер.

И совсем уже неразумная статистическая процедура, названная «ревизией ван-дер-ваальсовых атомных радиусов», была предпринята недавно в работе [18], где для определения ВР с использованием Кембриджского банка структурных данных выявлялись все кратчайшие расстояния между одноименными атомами соседних молекул. При этом полностью игнорировался тот факт, что далеко не все они соответствуют «касаниям» атомов. Рациональный подход к обсуждаемому вопросу требует корректного анализа упаковки молекул в каждой из рассматриваемых структур.

Важно также подчеркнуть следующее существенное обстоятельство. Для определения ВР наиболее удобными представляются контакты одноименных атомов. Однако именно эти контакты часто обладают специфическими свойствами, которые не позволяют на такой основе получить систему универсальных ВР, обладающих аддитивностью (или удовлетворяющих правилу \bar{r}_{ij} (опори) $\approx 2\sqrt{R_i R_j}$). Так, атомы кислорода, имеющие (наряду со фтором) наибольшую электроотрицательность, обычно несут значительный эффективный остаточный заряд. Именно по этой причине, а также из-за их относительно малого размера атомы О редко образуют между собой опорные контакты. Исключение составляют богатые кислородом соединения (например, с большим числом нитрогрупп). Но уж коль скоро опорный контакт О...О образовался, он, как правило, должен быть длиннее, чем удвоенный универсальный ВР в силу большого электростатического отталкивания. Обстоятельства такого рода можно и нужно учитывать особо (в частности, можно ввести специальный ВР кислорода именно для контактов О...О), но табличную величину R_0 , пригодную для анализа обычных контактов типа О...С, О...Н и др., очевидно, не следует выводить из расстояний О...О.

Для контактов типа F...F в некоторых случаях возникает иная ситуация. В работе [13] ВР фтора был найден на основании рассмотрения опорных контактов F...F в кристаллах соединений с общей формулой $(MF_3)_4$ и ΣF_6 . Это оказалось возможным потому, что в молекулах таких соединений большой отрицательный заряд на атомах F компенсируется в пять или шесть раз большим положительным зарядом на атомах М или Э, но во фторорганических соединениях расстояния F...F в среднем должны быть удлиненными (больше $2R_F$).

Контакты одноименных атомов других галогенов (Г...Г) имеют другую особенность: здесь на чисто ван-дер-ваальсово часто накладывается более сильное обменное взаимодействие. Естественно, контакты с такими взаимодействиями, называемыми специфическими (см. гл. III), не годятся для определения ВР. Без учета этого обстоятельства получают заниженные значения ВР галогенов (как, например, в работах [8, 16]). Однако контакты Г...Г все же могут быть использованы для нахождения ВР галогенов, если из их числа исключить контакты со специфическими взаимодействиями. В работе [14] были найдены угловые геометрические характеристики, присущие таким контактам. Это дало возможность исключить их из массива рассматриваемых расстояний и найти ВР атомов Cl, Br и I, оказавшиеся равными 1,90; 1,97 и 2,14 Å соответственно. Значение R_{Cl} , найденное в работе [14], совпало с величиной, определенной ранее [11] на основании рассмотрения опорных контактов хлора с другими атомами.

III. ПРИМЕНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ РАДИУСОВ В КРИСТАЛЛОХИМИИ, СТЕРЕОХИМИИ И РЕНТГЕНО- СТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ

Имея своим основным источником данные рентгеноструктурного анализа о строении кристаллов, ВР естественно в первую очередь применяются для описания и интерпретации кристаллических структур, а также для расшифровки новых структур. Что касается межмолекулярных взаимодействий, то здесь рассматривают два рода контактов: нормальные, соответствующие обычным ван-дер-ваальсовым взаимодействиям, и сокращенные, в которых проявляются специфические межмолекулярные взаимодействия. Примечательно, что, будучи средством геометрического подхода к строению вещества, ВР дают возможность перейти и к его энергетической трактовке, поскольку их используют для получения атом-атомных потенциальных функций, представляющих собой в настоящее время самое универсальное и эффективное средство расчета энергии взаимодействия сравнительно сложных молекул. Хотя источником сведений для составления таблиц ван-дер-ваальсовых радиусов являются межмолекулярные контакты, одно из наиболее важных направлений их использования — анализ невалентных взаимодействий внутри молекул и вытекающие отсюда обсуждение и прогнозирование молекулярных конформаций.

1. Нормальные межмолекулярные контакты

Коль скоро система ВР совместно с данными о дисперсии длины опорных контактов отражает обычную картину упаковки молекул в кристаллах, при исследовании каждого нового вещества сравнение кратчайших межмолекулярных (атом-атомных) расстояний с суммами ВР или величинами $2\sqrt{R_i R_j}$ обычно позволяет констатировать «нормальный» характер межмолекулярных взаимодействий, а также подтверждает, что кристалл действительно состоит из дискретных молекул. Сведения о наиболее коротких межмолекулярных расстояниях (отбор которых осуществляется с помощью ВР) часто приводят в виде стандартных таблиц (см. например, [19, 20])².

В случае координационных соединений установление молекулярного характера кристаллического вещества часто представляет собой нетривиальную задачу, и результат трудно предвидеть заранее. Примером может служить исследование [21] структуры, в которой были найдены димерные анионы $[\text{Cu}_2(\text{OCH}_3)_2\{2,6-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}_4]^{2-}$, каждый из которых водородными связями соединен с двумя катионами пиперидиния $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}^+$, образующими вторую координационную сферу комплекса. Между описанными ассоциатами отсутствуют укороченные межмолекулярные контакты, что позволило описать структуру как молекулярную.

Использование ВР позволяет ввести представление о молекулярном координационном числе (МКЧ), которое оказывается весьма полезным средством описания строения молекулярных кристаллов [8, 22]. Распределение величин Δr_{\min} (см. гл. II) на числовой оси обычно выглядит примерно так, как показано на рис. 2, а, где приведено распределение величин Δr_{\min} для 3,3'-дитиенила. Над вертикальными линиями, которые соответствуют значениям Δr_{\min} , стоят цифры, указывающие кратность данного контакта молекула — молекула. Характерно наличие разрыва между двумя значениями Δr_{\min} , обозначенными μ и ν , причем μ соответствует молекуле с наибольшим Δr_{\min} , еще включаемой в координационную сферу, а ν — молекуле с наименьшим Δr_{\min} , уже не включаемой в нее. Чем больше разрыв между μ и ν , тем более отчетливо вы-

² Очевидны преимущества такой таблицы по сравнению с таблицей расстояний, меньших какой-нибудь одной величины для всех типов контактов; межмолекулярные расстояния, отобранные без сопоставления с ВР, сами по себе обычно не несут какой-либо ценной информации.

ражена координационная сфера³. Несколько позднее [23] этот качественный подход к определению МКЧ был дополнен количественными условиями: 1) $\nu - \mu \geq 0,6 \text{ \AA}$ и 2) $-0,3$ (или $-0,15$) $\leq \mu \leq 1,0 \text{ \AA}$; величина в скобках относится к контактам без участия атомов водорода. Во всех 155 случаях координационного окружения молекул, рассмотренных в работе [23], в распределении величин Δr_{\min} удалось выбрать значения μ и ν , удовлетворяющие приведенным условиям. Вместе с тем в 25% случаев наблюдалась картина, подобная показанной на рис. 2, б. Здесь в последовательности значений Δr_{\min} наблюдаются два значительных разрыва, что позволяет выделить «полуторную» координационную сферу. Запись МКЧ в таких случаях имеет вид суммы (например, 12+2).

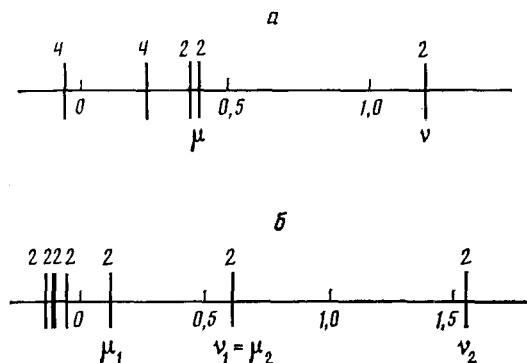


Рис. 2. Диаграммы, иллюстрирующие определение молекулярного координационного числа (на числовой оси показаны величины Δr_{\min}): а — структура 3,3'-дитиенила, б — гипотетическая структура с полуторной координационной сферой

Количественные критерии для полуторной координационной сферы следующие: 1) $\nu_1 - \mu_1 \geq 0,3 \text{ \AA}$; 2) $\nu_2 - \mu_2 \geq 0,6 \text{ \AA}$; 3) $\mu_1 \geq -0,3$ ($-0,15$) \AA ; 4) $\mu_2 \leq 1,0 \text{ \AA}$. При этом предполагается, что $\nu_2 > \mu_2 \geq \nu_1 > \mu_1$.

В гомомолекулярных кристаллах обнаружен непрерывный ряд МКЧ от 9 до 18. Наиболее распространены значения 14 (около половины структур) и 12 (около трети структур). Для более детальной характеристики координационного окружения молекул была предложена и проанализирована форма развернутой записи МКЧ (по слоям и по цепям) [24, 25].

Изредка в рентгеноструктурных работах отмечают, что межмолекулярные расстояния превышают обычные значения и это будто бы свидетельствует о рыхлости упаковки. Такие заключения, однако, представляются недостаточно надежными и обычно бывают сделаны без учета естественной дисперсии опорных контактов⁴.

С другой стороны, наличие аномально коротких контактов свидетельствует либо о недостоверности рентгеноструктурного анализа, либо (в тех случаях, когда для этого есть кристаллохимические основания) о специфических межмолекулярных взаимодействиях (см. следующий раздел).

В некоторых рентгеноструктурных исследованиях ВР используют для идентификации атомов. Например, при определении структуры гидрата гексахлорферриата(II) метиламмония [26] возникли трудности, связанные с идентификацией атомов азота и углерода, которые дают близкие по высоте максимумы электронной плотности. Участие одного из трудно идентифицируемых атомов в коротком межмолекулярном контакте (2,76 \AA) с атомом кислорода позволило считать этот атом азотом, ибо для атомов азота и кислорода это расстояние, учитывая их ван-дер-ваальсовы радиусы, является нормальным, а для атомов углерода и кислорода оно слишком мало.

Осуществляемое с помощью ВР выявление нереальных межмолекулярных контактов играет важную роль при анализе кристаллических

³ Введенное ранее Китайгородским [8] понятие МКЧ как числа молекул, имеющих хотя бы одно касание с рассматриваемой молекулой, не дает возможности эффективно определить эту величину [22].

⁴ Исключением являются кристаллы, построенные из очень небольших (содержащих малое число атомов) молекул и изученные при относительно высоких температурах.

структур с неполной упорядоченностью. Такие структуры часто описывают как статистическое чередование молекул, в которых реализуется одно из возможных положений какой-либо атомной группировки. Например, при рентгеноструктурном исследовании [27] селенового производного биэпоксиклопентила $C_{16}H_{16}O_4Se$ предполагали, что в структуре сосуществуют статистически распределенные молекулы с различным поворотом фенильных групп (угол между двумя положениями кольца близок к 90°). Однако было показано [28], что в такой модели неизбежно возникают чрезвычайно сокращенные межмолекулярные контакты. Детальный анализ позволил построить модель структуры, состоящей из энантиоморфных доменов, в которых молекулы упакованы в соответствии с обычными значениями ВР (были изучены также способы соединения этих доменов).

Доменную структуру предположили [29] и в кристаллах 3-бромбикло[3.3.1]нон-2-ен-4-она, где статистическое расположение атомов кислорода приводит к сокращенным контактам $O...O$ длиной 2,31 Å. Нереально короткие межмолекулярные контакты $Cl...Cl$ (2,33 Å) отмечены [30] и в статистической структуре $Ni(n-H_2NC_6H_4OCH_3)_4 \cdot (Cl_3CCOO)_2$. Следует, однако, отметить, что в двух последних исследованиях вопрос не был проанализирован до конца, и построение модели, не противоречащей наблюдаемой дифракционной картине и в то же время согласующейся с кристаллохимическими представлениями, остается делом будущего.

Моделирование невалентных взаимодействий с помощью ВР явилось неотъемлемой частью таких выдающихся и широко известных исследований как установление строения α -спирали полипептидов [31] и двойной спирали ДНК [32]. И в настоящее время с учетом ВР строятся исходные модели белков и других биологических объектов (эти модели затем проверяются и уточняются на основе рентгеноструктурного анализа и спектров ЯМР).

Недавно аппарат ВР был использован [33] для решения структурно-биологических задач, связанных с образованием «неправильных» пар оснований в ДНК. Известно, что в передаче наследственной информации исключительная роль принадлежит так называемым «уотсон-криковским парам» аденин — тимин(урацил) или гуанин — цитозин. Использование среднестатистических значений ВР и учет дисперсии ван-дер-ваальсовых контактов позволили показать возможность встраивания в двойную спираль нуклеиновых кислот неправильных пар оснований в обычных таутомерных формах без возникновения сокращенных межатомных контактов и существенного искажения сахаро-фосфатного остова. Оказалось, что сахаро-фосфатный остов обладает достаточной гибкостью, чтобы допускать встраивание в двойную спираль нуклеотидных пар, имеющих размеры примерно на 2 Å больше (пара инозин — аденин) и на 2 Å меньше (пара урацил — цитозин), чем канонические уотсон-криковские пары, а также пар, в которых одно основание сдвинуто относительно другого на ~ 2 Å вдоль оси второго порядка (пара гуанин — урацил).

Выше были рассмотрены системы, в которых наблюдаются лишь нормальные межмолекулярные контакты. Последнее обстоятельство является экспериментальным фактом или постулируется на основании эмпирических обобщений, что позволяет использовать требование нормальности контактов при построении или корректировке структурных моделей. Вместе с тем, как уже отмечалось, в некоторых системах закономерно возникают и сокращенные межмолекулярные контакты; такие системы рассмотрены в следующем разделе.

2. Сокращенные межмолекулярные контакты (СМК)

Выявление в кристаллических структурах аномально коротких (сокращенных) контактов имеет особое значение, поскольку такие контакты обычно свидетельствуют о наличии специфических межмоле-

кулярных взаимодействий, которые существенно сильнее обычных ван-дер-ваальсовых и заметно влияют на структуру и свойства молекулярных кристаллов. Наиболее обычным примером специфических взаимодействий (СВ) является водородная связь. Менее известны межмолекулярные СВ металл — металл, галоген — галоген, сера — сера и некоторые другие. Несомненно детальное изучение СМК в будущем позволит обнаружить и новые, пока не изученные типы СВ.

Сокращенными межмолекулярными контактами называют расстояния r_{ij} между атомами разных молекул, если $r_{ij} < R_i + R_j - \delta$ или $r_{ij} < 2\sqrt{R_i R_j} - \delta$ [34], где δ — допустимое для нормального контакта перекрытие ван-дер-ваальсовых сфер. При этом многие, говоря о СМК, принимают $\delta \approx 0$, что лишено физического смысла. Как уже отмечалось выше, статистический анализ показывает, что целесообразно принять $\delta = 0,15$ Å для контактов без участия атомов водорода и $\delta = 0,30$ Å для контактов с их участием.

Контакты, для которых $2\sqrt{R_i R_j} - \delta < r_{ij} < 2\sqrt{R_i R_j}$, можно назвать укороченными. Более или менее укороченные контакты иногда рассматриваются как свидетельство повышенной силы ван-дер-ваальсовых взаимодействий [35]. Однако следует иметь в виду, что нет прямой зависимости между длиной кратчайшего межмолекулярного контакта при ван-дер-ваальсовом взаимодействии и энергии взаимодействия соответствующих молекул. Таким образом, укороченные контакты нельзя рассматривать как признак специфических межмолекулярных взаимодействий.

В исследованиях СВ особое место занимает изучение водородных связей. По мере накопления и углубления сведений о них был предложен ряд геометрических критериев существования Н-связи [36–39]. В основе всех этих критериев лежит рассмотрение расстояний $r(X...Y)$ или $d(H...Y)$ в системе $XH...Y$, хотя в действительности прочность связи во многом определяется и степенью ее линейности, т. е. углом $X-H-Y$ ⁵. Общая идея заключается в том, что длина контакта между атомами, участвующими в Н-связи, меньше расстояния между такими же атомами, связанными только ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Различаются же эти критерии использованием разных систем ВР и разными значениями δ . При этом общей тенденцией было ужесточение критериев по мере того, как обнаруживалось, что они в каких-то случаях «не срабатывают».

Критерий Пиментела и Мак-Клеллана [36], первый из предложенных, основан на сравнении длины контакта $X...Y$ с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов X и Y ; при этом принимается $\delta = 0$. С появлением возможности локализации атомов Н в рентгеноструктурных исследованиях стали использовать критерии, основанные на сравнении длин контактов $H...Y$ с суммой ВР атомов Н и Y . Это критерии Гамильтона и Айберса [37] ($d < R_H + R_Y$ или $d < R_H + R_Y - 0,2$ Å), Зефирова [38] ($d < 2\sqrt{R_H R_Y} - 0,35$ Å) и Рахима — Бармана [39] ($d < r_{XH} + R_H + R_Y$).

Однако использование некоторых критериев такого рода без привлечения дополнительных сведений иногда может привести к ошибочным выводам, особенно в тех случаях, когда не локализованы атомы водорода. С помощью ИК-спектров было показано [40], что контакты $OH...O$ не являются Н-связями в следующих кристаллах: лимонная кислота [41] ($O...O$ 2,84 Å), метил- α -D-глюкопираноза [42] ($O...O$ 2,93 Å и $H...O$ 2,19 Å), L-аскорбиновая кислота [43] ($O...O$ 2,93 Å и $H...O$ 2,23 Å), тартроновая кислота [44] ($O...O$ 3,02 Å и $H...O$ 2,23 Å). Во всех этих случаях использование критериев Пиментела и Мак-Клеллана с ВР Бонди [16] $d(O...O) < 3,04$ Å, Рахима — Бармана $d(O...O) < 3,68$ Å, Гамильтона и Айберса $d(O...H) < 2,6$ Å и модификации последнего $d(O...H) < 2,4$ Å привело бы к ошибкам, ибо согласно этим критериям во всех приведенных выше контактах должна быть Н-связь.

⁵ При очень больших отклонениях от линейности, например, если $\angle XHY \leq 90^\circ$, само понятие Н-связи, по-видимому, теряет смысл.

Строго говоря, о существовании Н-связи и степени ее прочности следует судить на основании энергетических расчетов, например с помощью методики Полтева [45, 46], в которой учитывается угловая зависимость энергии Н-связи. Энергетический подход (в особенности с учетом величины угла ХНУ) неизбежно приводит к выводу об отсутствии жесткой границы между ситуациями «есть связь» и «нет связи». Таким образом, становится очевидной условность любых геометрических критериев, хотя они могут быть полезны в практическом отношении. Более того, корректное использование геометрических параметров в сочетании с ВР является важнейшим (если не основным) источником сведений об Н-связях. Важную вспомогательную роль могут играть кристаллохимические (кристаллоструктурные) соображения: часто предположение о наличии Н-связи совершенно необходимо для установления причин, приводящих к данному способу упаковки молекул.

По величине сокращения длины контакта по сравнению с нормальной величиной, определяемой как $2\sqrt{R_i R_j}$ (или $R_i + R_j$), нередко удается не только обнаруживать Н-связи, но и судить о их силе. Так, сравнение Н-связей разных типов ($\text{NH}\dots\text{Cl}$ и $\text{OH}\dots\text{O}$) по разностям $\Delta r_{\text{НУ}} = r_{\text{НУ}} - 2\sqrt{R_{\text{Н}} R_{\text{У}}}$, где ВР взяты из работы [11], дало возможность выделить в структуре *транс*-хлоро(*L*-пролинато-*N*,*O*) ((+)- α -метилбензил-амин-*N*)платины(II) [47] псевдодимеры комплексов, образованных за счет более сильных Н-связей $\text{NH}\dots\text{Cl}$; более слабыми связями $\text{OH}\dots\text{H}$ псевдодимеры объединены в слои.

Среди многочисленных Н-связей, обнаруживаемых с помощью ВР, особый интерес представляют некоторые малоисследованные типы таких связей. Так, в кристалле бромида (бензоилметил)трифенилфосфония ($\text{PhCOCH}_2\text{P}(\text{Ph}_3)\text{Br}^-$) [48] в результате рентгеноструктурного анализа с локализацией атома Н объективно доказано существование Н-связей типа $\text{CH}\dots\text{Br}^-$. Геометрические параметры этой связи: $\text{C}\dots\text{Br}^-$ 3,457, $\text{H}\dots\text{Br}^-$ 2,26, $\text{C}-\text{H}$ 1,20 Å, угол CHBr^- 172°. Расстояние $\text{H}\dots\text{Br}$ на 0,41 Å меньше величины $2\sqrt{R_{\text{H}} R_{\text{Br}}} - 0,35$ Å, равной 2,67 Å. В кристалле (*n*- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$)₂Te($\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*n*) одно из ароматических ядер при атоме Te образует короткий контакт с атомом N($\text{C}_{16}\dots\text{N}$ 2,96 Å, $\text{H}_{16}\dots\text{N}$ 2,25 Å, CHN 124°) [49]. Этот контакт относится к числу сильно сокращенных, что дало основание авторам работы предположить существование в кристалле Н-связи $\text{CH}\dots\text{N}$, аналогичной уже широко известным связям $\text{CH}\dots\text{O}$.

Достаточно часто в кристаллических структурах наблюдаются СМК типа $\text{Г}\dots\text{Г}$, где $\text{Г} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ (фтор не дает сокращенных контактов [13]). Максимальное из встречающихся сокращений возрастает от хлора к иоду. В опорных контактах $\text{I}\dots\text{I}$ прослежен практически непрерывный ряд расстояний — от удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса до удвоенного ковалентного радиуса иода [50]. Возникновение СМК $\text{Г}\dots\text{Г}$ объясняется специфическими взаимодействиями между атомами галогенов, т. е. более или менее значительным вкладом обменных сил.

В работе [51] были определены нижние границы расстояний для контактов $\text{C}-\text{Г}\dots\text{Г}-\text{C}$; они хорошо описываются формулой $r_{ij} = d - 0,15$ Å, где d — длина кратчайшего контакта в структуре соответствующего галогена ($d = 3,28$ Å для Cl_2 [52], 3,32 Å для Br_2 [53] и 3,50 Å для I_2 [54]). Позднее были установлены «верхние границы» (r_{max}) расстояний r_{ij} для специфических взаимодействий $\text{Г}\dots\text{Г}$ в органических кристаллах [14]. При этом использовалась угловая характеристика φ — максимальный из двух углов $\text{C}-\text{Г}\dots\text{Г}$ для каждого контакта. С использованием данных по 123 структурам было установлено, что при $r_{ij} < r_{\text{max}}$ угол $\varphi \geq 130^\circ$, а при $r_{ij} > r_{\text{max}}$ наблюдаются и значительно меньшие величины φ . На этом основании величина r_{max} (3,65 Å для Cl, 3,79 Å для Br и 4,14 Å для I) была принята в качестве «верхней границы» СВ. Примечательно, что достаточно точно выполняется соотношение $r_{\text{max}} + 0,15 \text{ Å} \approx 2R_{\text{Г}}$.

Важно, однако, подчеркнуть, что понятие «верхней границы» специфических взаимодействий Г...Г имеет условный смысл, который заключается в следующем. Если $r_{ij} < r_{\max}$, то имеется основание считать взаимодействие специфическим; если же $r_{ij} > r_{\max}$, для решения вопроса о характере взаимодействия требуются дополнительные сведения. Атомно-атомные потенциалы Г...Г, учитывающие возможности возникновения СВ, неизвестны, однако ясно, что с увеличением расстояния энергии такой связи уменьшается (по модулю) более плавно, чем энергия ковалентной связи. В некоторых кристаллах органических галогенпроизводных укладка молекул явно определяется тенденцией к максимальному сближению атомов Г. Поэтому о специфичности взаимодействия могут свидетельствовать (хотя и необязательно) особенности расположения молекул в кристаллическом веществе.

Применение ВР в сочетании с энергетическим расчетом позволило проследить, как последовательное введение в молекулу атомов F, Cl, Br или I влияет на укладку молекул в кристалле 1,5-дигалогенантрахинов $C_{14}H_6O_2G_2$ [55]. Во всех этих кристаллах присутствуют четко выраженные и сходные по строению молекулярные цепи. Особенно близки эти цепи в $C_{14}H_6O_2F_2$, $C_{14}H_6O_2Cl_2$ и $C_{14}H_6O_2Br_2$, но способы их наложения в рассматриваемых структурах существенно различны. При видоизменении структуры в результате последовательной замены атомов Н в положениях 1 и 5 антрахинона на атомы галогенов важны три фактора: 1) укрупнение атомов (увеличение их ковалентных и ван-дер-ваальсовых радиусов), 2) появление (начиная с Cl) СВ, которые в какой-то степени могут компенсировать укрупнение атомов, 3) величина зазора (или перекрывания) между ван-дер-ваальсовыми сферами атомов, относящихся к соседним молекулам. В частности, в антрахиноне атомы Н в положениях 1 и 5 (или 4 и 8) в пределах цепи не дают контактов, близких к сумме ВР⁶, но атомы водорода из соседних цепей оказываются в непосредственном соседстве с ними. Разность ВР ($\Delta ВР$) атомов F и Н составляет 0,24 Å; разность их ковалентных радиусов $\Delta КР = 0,34$ Å. Поскольку СВ для атомов F нехарактерны, их введение в молекулы антрахинона мало меняет строение цепей, но изменяет способ их укладки. В структуре $C_{14}H_6O_2F_2$ есть короткие контакты с участием атомов F ($\Delta r_{ij} = r_{ij} - \Sigma ВР = -0,12$ Å для F...Н и 0,00 для F...С). Поскольку $\Delta ВР(Cl \text{ и } F) = 0,50$ Å и $\Delta КР(Cl \text{ и } F) = 0,35$ Å, замена атомов F на Cl приводит к изменению упаковки.

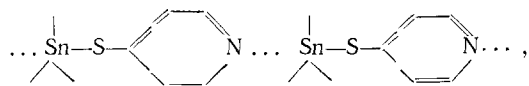
Кроме СМК типа Г...Г в органических кристаллах достаточно часто встречаются СМК типа S...S. Так, в работе [34] на основе сведений из справочника [56] отмечено 14 коротких расстояний S...S, причем 7 из них сильно сокращены по сравнению с удвоенным ВР атома S и, по-видимому, появляются в результате СВ между атомами серы.

В кристаллах, образованных из молекул или ионов, в состав которых входят атомы металлов, могут возникать СВ, и соответственно СМК, с участием этих атомов (например, СВ металл...металл, металл...кислород и т. п.). Так, упаковка молекул в кристаллах салицилаллимината меди свидетельствует о наличии специфического взаимодействия $Cu...O$, а в кристаллах салицилалметилимината меди — $Cu...Cu$ [57]. Но обсуждать этот вопрос затруднительно из-за отсутствия достоверных значений ВР для атомов металлов. Например, приводимые в литературе ВР атома ртути колеблются от 1,5 [8, 58] до 1,9 Å и более [59, 60], хотя обсуждению ВР этого атома, пожалуй, было уделено больше внимания, чем ВР любого другого металла.

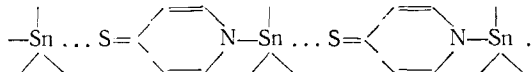
Иногда вопрос о выявлении СВ в структуре имеет значение для установления формулы исследуемого вещества. Например, использование ВР позволило обнаружить [61] в структуре трифенилоловянного производного 4-тиопиридина специфическое взаимодействие $Sn...N$ и на этом основании утверждать, что исследованное соединение в кристалле

⁶ При изложении работы [55] цифровые данные были заменены аналогичными величинами, вычисленными на основе уточненных [11, 13, 14] значений ВР.

является оловоорганическим производным меркаптопиридина, а не тиопиридина, и что его строение описывается формулой



а не



Если в молекулярном кристалле наблюдаются только нормальные межмолекулярные контакты, то выделение имеющих физический смысл молекулярных агломератов (димеров, цепей, слоев) с использованием лишь аппарата ВР обычно нельзя провести вполне корректно — здесь требуется энергетический расчет [62]. Однако при наличии СВ, энергия которых намного превышает энергию обычных ван-дер-ваальсовых атом-атомных взаимодействий, агломераты обычно выделяются с полной определенностью, что дает физически обоснованное описание структуры. Так, структура трифенилметилбромид [63] состоит из димеров, образующихся за счет специфических взаимодействий $\text{Br}\dots\text{Br}$; в кристаллах присутствуют два вида димеров с расстояниями $\text{Br}\dots\text{Br}$ 3,181 Å ($\Delta r = -0,76$ Å) и 3,466 Å ($\Delta r = -0,47$ Å). В структуре 7-метилтио-8-меркаптохинолината цинка [64] найден короткий контакт $\text{S}\dots\text{S}$ 3,29 Å ($\Delta r = -0,39$ Å); такие контакты объединяют молекулы в centrosymmetrichные димеры.

Бесконечные цепочки $-\text{O}\dots\text{Sn}-\text{N}-\text{C}-\text{O}\dots\text{Sn}-\text{N}-\text{C}-\text{O}\dots$, параллельные направлению вытянутости игольчатого кристалла, обнаружены в структуре изоцианата трифенилолова [65]; расстояние $\text{Sn}\dots\text{O}$ здесь равно 2,81 Å ($\Delta r \leq -0,5$ Å). Еще более четко выделяются цепи в упоминавшейся выше структуре трифенилоловянного производного 4-тиопиридина с расстоянием $\text{Sn}\dots\text{N}$ 2,62 Å [61] ($\Delta r \leq 0,9$ Å).

Весьма интересна упаковка молекул BF_3 в кристаллической структуре трифторида бора при -145°C [66]. Вследствие координационной ненасыщенности атомы бора дополняют плоско-тригональную координацию до тригонально-бипирамидальной за счет атомов фтора соседних молекул. Тригональные бипирамиды BF_5 , соединяясь через общие вершины, образуют в кристалле бесконечные слои. Межмолекулярные расстояния $\text{B}\dots\text{F}$ составляют 2,663–2,705 Å, что существенно меньше суммы ВР атомов F (1,40 Å [13]) и B (2,13 Å [16]).

3. Априорный расчет плотнейших упаковок

Расчетно-теоретическое определение оптимальной структуры, вообще говоря, сводится к поиску расположений молекул с минимальной энергией. При отсутствии специфических взаимодействий стремление к плотнейшему расположению с определенной степенью точности моделирует стремление к минимуму энергии, что и позволяет заменить минимизацию энергии поиском плотнейших расположений.

С помощью ВР молекулы можно представить в виде объемных тел, а кристаллические структуры — в виде упаковок этих тел. Как уже отмечалось выше, впервые изображения такого рода появились в работах [5–7]; для Китайгородского [8] они послужили отправным пунктом теории плотной упаковки молекул в кристалле. В рамках этой теории констатировалось не только существование трехмерной системы «касающихся» молекул, но и реализация межмолекулярных контактов, построенных по принципу «выступ к впадине». В работе [67], где были уточнены формулировки основных положений теории плотной упаковки молекул, отмечено, что отнюдь не все контакты молекула — молекула строятся по этому принципу, но в каждой структуре обязательно при-

⁷ Этот СМК является самым коротким среди известных контактов $\text{C}-\text{Br}\dots\text{Br}-\text{C}$ и почти достигает их нижней границы 3,17 Å, найденной в работе [51].

сутствуют сочетания «выступ — впадина», играющие роль «защелки», которая фиксирует структуру. Однако существование контактов «выступ к впадине» само по себе еще не обеспечивает высокую плотность упаковки.

Коль скоро молекулы представлены в виде объемных тел, возникает вопрос о возможности предсказания кристаллических структур как плотнейших упаковок таких тел. В общем случае для трехмерных упаковок эта задача оказывается чрезвычайно сложной. Для двумерных упаковок плоских молекул она была решена методом траекторий обтекания [62, 68, 69], который позволяет графическим способом найти плотнейшие расположения фигур, внешний контур которых образован пересекающимися окружностями.

Конкретные расчеты были проведены [62] для диметилглиоксимата Ni (Ni-ДМГ) и салицилалметилимината Cu (Cu-СМИ), в кристаллах которых реализуется уникальная ситуация: плоскости молекул точно совпадают с плоскостями «слоев»⁸, поэтому уже двумерный анализ позволяет обсуждать возможность априорного предсказания структуры.

Для обоих веществ был получен ряд минимумов на кривых, выражающих зависимость величины $1/k$, где k — коэффициент плотности упаковки, от параметров структуры. В обоих случаях реальные упаковки молекул оказались очень близки к «неуплотняемым», т. е. они приблизительно соответствуют некоторым минимумам на кривых $1/k$ и их коэффициент плотности упаковки нельзя повысить небольшими сдвигами и поворотами. Вместе с тем эти структуры оказались не самыми плотными — они соответствуют не самым глубоким минимумам на кривых $1/k$. Этот результат особенно четко выражен в случае Cu-СМИ, для которого удалось построить упаковку с $k=0,91$, существенно более плотную, чем упаковка с $k=0,87$, близкая к реальной. Следовательно, говоря о плотных молекулярных упаковках, нужно с осторожностью относиться к эпитетам типа «плотнейшая» и «предельно плотная» [8, 9].

Если бы упаковки молекул в кристаллах оказались не только неуплотняемыми, но и плотнейшими, это означало бы, что величины $1/k$ и энергии структуры не только симбатны, но и пропорциональны. Вряд ли можно ожидать такого полного взаимного соответствия формальной геометрической характеристики и термодинамической функции. Расположение молекул в кристалле наверняка определяется не только компактностью упаковки, но и относительной ориентацией мультипольных моментов.

Вместе с тем, как показали вычисления, наиболее компактных упаковок, среди которых оказываются и структуры, близкие к реальным, для Ni-ДМГ и Cu-СМИ не так уж много (по полтора — два десятка). Это значит, что можно построить сравнительно небольшое число гипотетических структур и выбрать из них наиболее вероятную, пользуясь дополнительными приемами, например, рассматривая оптимальное расположение мультиполей, или обращаясь к экспериментальным данным о параметрах решетки⁹. Однако для структур, в которых анализ упаковки нельзя свести к двумерному расчету, такой путь, разумеется, не-realен.

⁸ Особенности строения кристаллов Ni-ДМГ и Cu-СМИ обусловлены специфическими межмолекулярными связями металл — металл, перпендикулярными «слою». Слово «слой» мы здесь ставим в кавычки, поскольку вопреки обыкновению, употребляем его в чисто геометрическом смысле. Наиболее сильные межмолекулярные взаимодействия в этих кристаллах приводят к образованию цепей (перпендикулярных «слоям»), но именно в рассматриваемых «слоях» должно обнаружиться стремление к плотной упаковке.

⁹ Двумерный подход (метод траекторий обтекания) оказался также весьма эффективным для априорного предсказания упаковки цепей PdCl_2 и BeCl_2 [12, 70] (в кристалле эти цепи связаны между собой только ван-дер-ваальсовым взаимодействием). Высокая симметрия и относительно простая форма цепей, возникающая при моделировании с помощью ВР, позволили успешно рассчитать наиболее компактные неуплотняемые упаковки, причем реальная структура PdCl_2 оказалась третьей по компактности, а реальная структура BeCl_2 — самой компактной.

Значительные успехи в априорном предсказании молекулярных (в основном органических) кристаллических структур достигнуты при использовании атом-атомных потенциальных функций (ААПФ) [2, 3, 71]. Примечательно, что и в разработке этого метода, представляющего собой очередной этап развития органической кристаллохимии (вслед за теорией плотной упаковки), ВР сыграли заметную роль. Их используют для задания равновесных расстояний r_0 , входящих в число параметров ААПФ (см. рис. 1). При этом часто делается типичная ошибка: сумму ВР, найденных из кристаллических структур, принимают в качестве равновесного расстояния, не учитывая «спрессовку» молекул в кристалле. В работе [72] было отмечено, что между этими величинами существует эмпирическое соотношение $r_0/\Sigma ВР \approx 1,16$.

4. Конформации молекул

В рамках механической модели молекулы ее конформация рассматривается как результат валентных и невалентных взаимодействий атомов [73]. Фиксированная в достаточно узком интервале длина ковалентных связей и их направленность — это универсальный стереохимический фактор, который практически всегда имеет существенное значение. Роль невалентных взаимодействий особенно отчетливо проявляется в трех случаях: 1) для нежестких молекул, например, молекул, в которых возможно вращение вокруг ординарных связей; 2) при наличии стерических затруднений; 3) при наличии внутримолекулярных СВ (часто их называют аттрактивными взаимодействиями в отличие от стерических затруднений, в которых на первый план выступают силы отталкивания).

В двух последних случаях возникают сокращенные внутримолекулярные контакты (СВК), и хотя природа сокращения здесь совершенно разная, его геометрические последствия аналогичны — они проявляются в отклонении длин связей и особенно валентных углов от идеальных значений (как известно, деформация валентных углов сопряжена с существенно меньшими энергетическими затратами, чем сжатие или растяжение ковалентных связей). Использование ВР позволяет обнаружить СВК и проследить их влияние на конформацию молекул или же констатировать, что эффекты такого рода не наблюдаются.

Если фрагменты молекулы, обладающие относительной подвижностью, не связаны посредством СВ и между ними не возникают стерические затруднения, то нередко возникает свободное внутреннее вращение [74]. Последнее существенно сказывается на физико-химических свойствах веществ, о чем пойдет речь ниже (см. гл. IV).

Приведем ряд примеров искажения валентных углов в результате перекрывания ван-дер-ваальсовых сфер валентно-несвязанных атомов. В ион-радикальной соли $[C_{14}H_8S_4]^+(PtBr_5S(CH_3)_2)^-$ [75] из-за взаимного отталкивания атомов метильных групп и Вг искажена октаэдрическая конфигурация атома Pt. В кобальтовом комплексе витамина PP, т. е. амида никотиновой кислоты (АНК), состава $[Co(АНК)_2(H_2O)_4] \cdot (CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ [76] неравенство экзоциклических углов при атоме С гетероцикла, связанного с атомом С амидной группы ($119,5$ и $122,0^\circ$), вызвано разной величиной ВР атомов N и O амидной группы, а также отталкиванием между атомом Н гетероцикла с одной стороны и атомом Н амидной группы с другой ($\Delta r = -0,36 \text{ \AA}$).

Величины ВР своеобразно сказываются на конформациях полиэтилена и замещенных полиэтиленовых полимеров. Ван-дер-ваальсов диаметр атома Н равен $2,31 \text{ \AA}$, а период идентичности вдоль полностью *транс*-углеродной цепи составляет $2,54 \text{ \AA}$, поэтому молекулы полиэтилена могут иметь (и имеют) плоскую зигзагообразную конформацию. Однако такой период *транс*-углеродной цепи не обеспечивает достаточного пространства для других атомов, замещающих атомы Н, и тем более для групп атомов. Например, ван-дер-ваальсов диаметр атома F на $0,26 \text{ \AA}$ больше периода идентичности и поэтому у политетрафторэти-

лена плоская зигзагообразная конформация образоваться не может. В этом случае перегруженность уменьшается благодаря небольшому изгибу цепи с образованием слегка закрученной спирали [77]. Аналогичные спиральные конформации имеют изотактические стереорегулярные углеводородные полимеры с общей формулой $-(CH_2-CHR)_n-$ [78], так как даже при $R=CH_3$ ($BR \sim 2,0 \text{ \AA}$) перегруженность цепи не допускает образования плоской конформации.

С помощью ВР в ряде случаев удается объяснить различие величин двугранных углов в родственных соединениях. Так, уменьшение на $21,4^\circ$ двугранного угла между плоскостями бензольных колец фенотиазинового ядра в молекуле 1,3-динитро-10-фенилфенотиазина [79] по сравнению с аналогичным углом в незамещенном фенотиазине, где он равен $153,3^\circ$, позволяет избежать стерических затруднений в молекуле производного, поскольку атомы водорода N-фенильного заместителя «касаются» атомов боковых циклов фенотиазинового ядра в *peri*-положениях. При этом расстояние $H...H$ составляет $2,33 \text{ \AA}$, а $H...N$ $2,61 \text{ \AA}$, что очень близко к величинам $2R_H=2,31 \text{ \AA}$ и $2\sqrt{R_H R_N}=2,64 \text{ \AA}$ [11]. При увеличении двугранного угла эти контакты были бы сокращены. Присутствием укороченного контакта $N...O$ ($2,719 \text{ \AA}$) объяснена складчатая конформация молекулы арабинофуранозы [80].

Использование ВР дает возможность не только объяснить некоторые детали конформаций молекул, но во многих случаях позволяет сделать и другие выводы об их строении. В первую очередь речь идет о возможности или невозможности сопряжения, о причинах нарушения планарности и т. д. На основе измерения дипольных моментов и молярных констант Керра была изучена конформация ряда триарилфосфиноксидов $(XC_6H_4)_3PO$ и зависимость ориентации арильных колец относительно фосфорильной группы от характера заместителей [81]. Учитывая пространственное расположение *d*-орбиталей фосфора, можно было предположить, что наиболее благоприятные условия для сопряжения этих орбиталей с арильными ядрами создаются при угле φ , равном 0 или 90° . Здесь φ — угол поворота арильных ядер вокруг связей $P-C$, причем нулевому значению соответствует такое положение колец, при котором их плоскости проходят через ось симметрии C_3 . Однако, как показал графический анализ объемных моделей с использованием ВР из работы [11], конформации с углом φ , равным 0 или 90° , невозможны вследствие перекрывания ван-дер-ваальсовых сфер орто-водородных атомов арильных ядер. Стерические препятствия отсутствуют лишь для значений φ , заключенных в диапазоне $30-60^\circ$. Значения φ , вычисленные из анизотропии поляризуемости, оказались следующими:

X	H	<i>n</i> -Cl	<i>n</i> -CH ₃	<i>m</i> -Cl	<i>m</i> -CH ₃
φ , град	55	65	60	49	52

Предполагая, что область углов $\varphi > 45^\circ$ более благоприятна, чем $\varphi < 45^\circ$, авторы объясняют возрастание φ при введении заместителей в пара-положение увеличением сопряжения фосфорильной группы с арильными ядрами (в случае *n*-хлорпроизводного при этом преодолевается небольшое стерическое затруднение). Аналогичные заместители в мета-положении, по мнению авторов, снижают электростатическое отталкивание, что приводит к уменьшению угла φ .

При исследовании структуры дихлор-бис-(винилбензотриазол)кобальта(II) [82] было обнаружено, что π -сопряжению винильных групп с бензотриазольными ядрами мешают пространственные затруднения: концевые атомы C винильных групп образуют сильно сокращенные (на $0,32$ и $0,35 \text{ \AA}$) контакты с атомами N. Поворот же свободных концов винильных групп не в сторону атомов N, а в противоположную сторону вызвал бы еще более значительные пространственные затруднения.

Разворот фенильных колец в молекуле (1,4-дифенилбутadiен)железотрикарбонила $C_6H_4(Ph)_2Fe(CO)_3$ [83] вызван пространственными напряжениями в лиганде (подобными тем, что наблюдаются в бифениле),

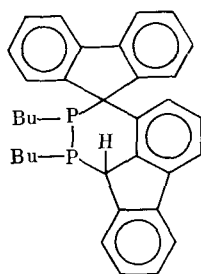
о чем свидетельствуют сокращения внутримолекулярных невалентных расстояний $C...C$ и $C...H$ между атомами фенильных колец и бутадиеновой системой. Однако, несмотря на поворот фенильных групп относительно плоскости бутадиеновой системы, эти сокращения остаются достаточно большими: $C...C$ 2,83–2,89 и $C...H$ 2,55–2,65 Å. Такое напряжение в лиганде указывает [83] на стремление его к копланарности и, следовательно, на наличие в нем сопряжения, которое, по-видимому, сохраняется, несмотря на указанные повороты. Сохранение планарности системы несмотря на значительное число укороченных внутримолекулярных контактов (по сравнению с суммой ВР), как, например, в катионе соли $C_{18}H_{17}O_2^+ClO_4^-$ (84)¹⁰, свидетельствует о сильной делокализации π -электронов.

Иногда уменьшение стерических напряжений достигается их распределением по нескольким соседним узлам молекулы. Так, наличие в структуре ди-(2,8-дифенилиндолизин-3-ил)дисульфида [85] коротких внутримолекулярных контактов $S...C$ 3,330 и 3,342 Å (сумма ВР атомов S и C равна 3,55 Å) с фенильными группами в положениях 2 и 2' вызывает увеличение двух триад валентных углов (при двух триадах соседних атомов углерода) на 4–19° по сравнению с другими экзоциклическими углами при этих атомах.

В некоторых случаях с помощью ВР удается фиксировать обусловленное пространственными затруднениями удлинение валентных связей. Этот эффект особенно важен, поскольку он наиболее непосредственно связан с прочностью химических соединений.

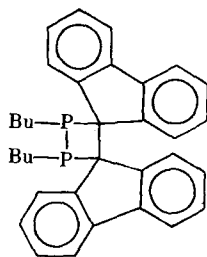
Размещение объемистых заместителей в орто-положениях бензольного кольца влияет на длину связей в цикле. Так, соседство фенила и группы C_2F_5 в молекуле «фтортерфенила» [86] (кратчайшие невалентные расстояния $F...C$ 2,236 и 2,940 Å; длина «нормального» ван-дер-ваальсова контакта $F...C$ 3,09 Å [13]) приводит к удлинению соответствующей связи $C—C$ в цикле до 1,415 Å. Стерической перегруженностью объясняется и увеличение длины связи $C—C$ до 1,563 Å по сравнению с 1,488–1,511 Å для трех остальных связей типа $C_{sp^2}—C_{sp^2}$ в молекуле 2-*n*-анизидино-2,5-бис-(трифторметил)-3-перфторизобутенил - 5 - моногидроперфторгексена-3 [87]. Иногда наблюдаются и более существенные удлинения связей по сравнению со стандартными значениями.

В молекуле 1,2-ди-*трет*-бутил-1,2-дифосфоринан-(6,5,4-*l,m*)-флуорен-3-спиро-9'-флуорена [88]



наблюдаются сильно укороченные внутримолекулярные контакты между *трет*-бутильными группами и фенильными кольцами флуореновых фрагментов ($C...C$ 3,286, $C...H$ 2,52 Å), между бензольными циклами соседних флуореновых фрагментов ($C...C$ 3,298 Å), а также короткие контакты $P...C$ (3,215 Å при сумме ВР атомов P и C 3,62 Å) [89]. По этой причине все расстояния $P—C$ в молекуле растянуты по сравнению с обычной длиной ординарной связи $P—C(sp^3)$ 1,85 Å [89]; здесь связь $P—C$ 1,951 Å является одной из наиболее длинных в структурно исследованных производных трехкоординационного фосфора. В работе [88] изучена также молекула флуорен-9-спиро-1-(3,4-ди-*трет*-бутил)-3,4-ди-

¹⁰ В этой структуре планарность системы сохраняется, несмотря на целый ряд не только укороченных, но и сокращенных контактов, например $C...O$ 2,73 и 2,79 Å ($\Delta r = -0,24$ и $-0,18$ Å) и $C...C$ 3,01 и 3,20 Å ($\Delta r = -0,41$ и $-0,22$ Å).



где помимо укороченного невалентного контакта $P \cdots C$, длиной 3,404 Å, присутствуют еще более короткие, чем в предыдущем случае, контакты $C \cdots C$ 3,297; 3,178 и 3,170 Å, а также $C \cdots H$ 2,41 Å. В этой молекуле длины связей $P-C$ в цикле равны 1,904 и 1,911 Å, т. е. растянуты не так сильно, как в предыдущей молекуле, но зато из-за отталкивания флуореновых группировок очень сильно (до 1,626 Å) удлинена связь между спиро-атомами углерода. Еще более растянута центральная связь $C-C$ в молекуле 2,3-бис-(трифторметил)-2,3-бис-(*p*-фторфенил)гексафторбутана (до 1,671 Å); помимо центральной здесь удлинены также все связи $C-CF_3$ (1,559–1,582 Å). По мнению авторов, исследовавших эту структуру [90], такое удлинение связей в «центральной» узле молекулы объясняется не только пространственными затруднениями.

Растяжению из-за стерических препятствий могут подвергаться и связи других типов, например $P-S$. В молекуле 1,5-ди-(*n*-толил)-3,7-дифенил-3,7-дитио-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана [91] центральным фрагментом является восьмичленный цикл $P_2N_2S_4$. Оба атома P имеют в нем обычную для четырехкоординационного атома фосфора тетраэдрическую конфигурацию связей. Длины связей $P-S$ 1,936 и 1,948 Å несколько увеличены по сравнению со стандартным значением 1,91 Å, что объясняется значительными стерическими напряжениями между атомами S и фенильными кольцами (расстояния $S \cdots C$ равны 3,11 Å при сумме BP 3,55 Å).

В многоядерных координационных соединениях из-за стерических затруднений происходит растяжение связей металл – металл. Так, в молекуле тиацетата родия $[Rh_2(CH_3COS)_4(CH_3CSOH)_2]$ [92], расстояние $Rh-Rh$ (2,550 Å) значительно увеличено по сравнению с длиной связи $Rh-Rh$ (2,3855 Å) в аналогичном ацетате родия(II) [93]. Атом серы имеет значительно больший BP (1,84 Å), чем атом кислорода (1,29 Å). Из-за этого расстояние $S \cdots O$ в тиацетатных группах на 0,37 Å больше расстояния $O \cdots O$ в ацетатных группах сравниваемых комплексов, что и приводит (вместе с электронным фактором) к указанному выше различию длин связей $Rh-Rh$.

Еще один пример использования BP для анализа пространственных затруднений в молекулах содержится в работе [94]. Здесь на основе рассмотрения сокращенных внутримолекулярных невалентных контактов и увеличенных валентных углов был составлен ряд конформационной напряженности молекул матрина и его производных: алломатрин < <софоридин < матрин \approx изософоридин \approx тетрагидронеософорамин < <цис-матрин.

В качестве примера использования BP для объяснения некоторых особенностей конформаций молекул, вызываемых аттрактивным взаимодействием, можно привести работу [95]. Применение BP к исследованию структуры $Sr_2Nb(CO)(\mu-CO)Mn(CO)_4$ позволило обнаружить дополнительное взаимодействие между клиносэндвичевым дициклопентадиенильным фрагментом и группировкой пентакарбонилмарганца. Связь между этими структурными фрагментами в основном осуществляется за счет непосредственного взаимодействия $Nb-Mn$; имеется и дополнительная связь, образуемая карбонильной группой ($\mu-CO$), играющей роль мостика, причем соответствующее расстояние $Nb \cdots C$ равно

2,781 Å. Последняя величина значительно больше длины связи Nb—C с концевой группой CO (2,06 Å), но существенно меньше длины вандер-ваальсова контакта.

В заключение полезно отметить, что очень часто ВР используются для важных (и нетривиальных) выводов об отсутствии в рассматриваемой молекуле сколько-нибудь значительной стерической напряженности.

IV. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

1. Коэффициент плотности упаковки. Свойства, определяемые эффективным объемом, размерами и формой молекул

При отсутствии специфических межмолекулярных взаимодействий макросвойства конденсированных фаз определяются не отдельными атом-атомными контактами, а интегральными характеристиками молекулярных упаковок. Такой характеристикой является, в частности, коэффициент плотности упаковки (k). Значения k для подавляющего большинства органических кристаллов лежат в пределах 0,65–0,77, а для веществ с $k < 0,6$ наблюдается переход в стеклообразное состояние при понижении температуры [9] или низкое качество монокристаллов [96]. Морфотропные скачки в гомологических рядах сопровождаются повышением плотности упаковки. Для веществ с большим коэффициентом плотности упаковки характерны высокие значения плотности, вязкости, поверхностного натяжения, теплоты испарения, температуры плавления. В обратной зависимости от k находится сжимаемость кристаллов со сходной структурой. Как показал эксперимент [9, 97], у бензола, нафталина и антрацена при переходе из твердой фазы в жидкую величина k уменьшается от значений, превышающих 0,68, до 0,58, а в газе не превышает 0,5¹¹.

Особо компактные расположения возникают, если выступы молекулы хорошо вписываются во впадины соседних молекул. Напротив, молекулы с не соответствующими друг другу выступами и впадинами неудобны для создания компактного расположения. Рыхлость молекулярной упаковки может быть обусловлена и иными причинами. Например, в веществах, содержащих много атомов фтора, на которых обычно бывают локализованы значительные отрицательные заряды, неизбежно возникают многочисленные межмолекулярные контакты F...F. В этом случае их длина соответствует правому краю кривой распределения (см. гл. II). Так, в кристаллах перфтор-3,3,6,6,4',4',4'',4''-октаметил-1,2 : 4,5-дициклобутеноциклогекса-1,4-диена (C₁₈F₂₈) кратчайшие расстояния F...F равны 2,9—3,0 Å (при ВР фтора 1,40 Å [13]), чем объясняется [98] необычно высокая летучесть этого соединения.

Анализ межмолекулярных контактов используется и для интерпретации такого свойства, как растворимость. Низкая растворимость многих молекулярных кристаллов часто объясняется либо высокой плотностью упаковки, либо наличием СВ. И то и другое устанавливается с помощью ВР. Так, в кристаллах 3-карбоксиметилтио-1,5-дифенилформазана [99] молекулы объединены Н-связями О—Н...О длиной 2,67 Å в centrosymmetричные димеры; между плоскостями димеров имеются сокращенные контакты, по-видимому, соответствующие усиленным взаимодействиям, чем и объясняется низкая растворимость. Аналогично уменьшение растворимости и упрочнение кристаллической структуры Hg[C₆H₅(SCH₃)NS]₂, а также изоструктурного с ним 7-метилтио-8-меркаптохинолината цинка связано, как полагают [59], с наличием в их кристаллах дополнительных межмолекулярных взаимодействий. Действительно, в этой структуре молекулы связаны в димеры благодаря наличию специфического взаимодействия S...S 3,35 Å (удвоенный ВР серы равен 3,68 Å [15]).

¹¹ Поскольку в жидкости и в газе периодичность строения отсутствует, речь идет об отношении суммарного объема молекул, моделируемых с помощью ВР, к общему объему, занятому данной фазой.

Иная ситуация наблюдается в кристаллах *тетракис*-(хлорметил) адамантана [100]. Сравнение межмолекулярных контактов с соответствующими суммами ВР показало, что здесь молекулярная упаковка возникает только за счет чисто ван-дер-ваальсовых сил, но зато она отличается высокой компактностью, так как боковые группы попадают в пустоты между адамантановыми ядрами и обеспечивают прочное сцепление молекул. Последнее, несмотря на отсутствие СВ, объясняет очень низкую растворимость и высокую температуру плавления вещества.

Устанавливаемая с помощью ВР форма молекул особенно ярко проявляется в их способности образовывать твердые растворы. Близость формы и размеров замещающих и замещаемых молекул оказалась необходимым и достаточным условием образования твердых растворов замещения органических соединений. Степень этой близости Китайгородский предложил [101] оценивать с помощью коэффициента геометрического подобия ϵ , который вычисляется следующим образом. Молекулы, моделируемые с помощью ВР, нужно совместить так, чтобы их неперекрывающиеся части были минимальны. Если объем перекрывания равен v , а объем неперекрывающихся частей — V , то $\epsilon = 1 - v/V$. Растворимость молекул А в кристалле В имеет место, если $\epsilon > 0,8$ и при мысленном замещении молекулы В молекулой А не происходит существенного нарушения упаковки. Примером может служить система дифенил — дипиридил. Молекулы этих веществ очень близки по форме, что приводит к растворению как А в В, так и В в А (однако непрерывный ряд твердых растворов не образуется; причины этого обсуждаются в монографии [101]).

Наряду с твердыми растворами замещения существуют и твердые растворы межблочного типа, где растворенные молекулы локализуются на поверхностях монокристаллических блоков (в мозаичном кристалле). Для образования таких растворов достаточно частичного геометрического соответствия молекул матрицы и примеси. Твердые растворы межблочного типа были успешно использованы [102] для создания новых люминесцентных кристаллов. Матрицами служили кристаллы нафталина, а активными добавками — антралиловая кислота, метилантранилат, 1,4-дифенилбутадие-1,3 и 1,6-дифенилгексатриен-1,3,5. Сравнение проекций моделей молекул-добавок, построенных с использованием ВР, с проекцией модели нафталина показало, что по мере уменьшения геометрического сходства влияние добавок на оптические свойства нафталина уменьшается. Частичное геометрическое соответствие является также необходимым условием подбора матрицы для получения квазилинейчатых спектров примеси [103].

Для облегчения расчета объема молекул Китайгородский предложил [8] использовать инкременты объема атомов (ΔV_i) и атомных групп. Величина ΔV_i для рассматриваемого атома вычисляется как разность объема ван-дер-ваальсовой сферы этого атома и объемов шаровых сегментов, отсекаемых на данной сфере соседними валентно-связанными атомами. Вычисленные таким образом инкременты были широко использованы [104—106] для расчета целого ряда важных физических характеристик полимеров: плотности, коэффициента объемного расширения, температуры стеклования, температуры начала интенсивной термической деструкции, температуры плавления, показателя преломления, коэффициента оптической чувствительности по напряжению, объемного модуля упругости и др. Существенно, что все эти характеристики могут быть рассчитаны еще до синтеза полимеров, исходя только из химического строения повторяющегося звена. Во все расчетные формулы входят объемы повторяющихся звеньев полимера $\sum_i \Delta V_i$.

В частности, плотность аморфного полимера приближенно выражается формулой $d = kM/\sum \Delta V_i$, где $k = 0,681$ (среднее значение коэффициента плотности упаковки, характерное для полимеров), M — масса повторяющегося звена. Такой расчет, как правило, дает точность 0,01 г/см³. Аналогичные вычисления проводились в работе [107].

Из приведенной формулы плотности видно, что величина d зависит главным образом от соотношения объемов и массы атомов, входящих в макромолекулу. В этом отношении уникальным элементом является фтор, который при малом объеме обладает сравнительно большим атомным весом. Введение в состав макромолекул фтора, превосходящего по этому признаку все другие одновалентные заместители, способствует резкому повышению плотности. Характерным примером может служить тефлон (политетрафторэтилен) [108].

Если известно экспериментальное значение плотности, можно вычислить коэффициент плотности упаковки полимера. Такой расчет позволил объяснить [109] понижение температуры размягчения сополимеров d,ω -диметакрилоилоктафенилтетрасилана с метилметакрилатом (ММА) с увеличением содержания первого в сополимерах. При этом величина k слегка убывает, т. е. наблюдается некоторое разрыхление молекулярной упаковки цепей, что и ведет к понижению температуры размягчения. Сравнение расчетных и экспериментальных температур стеклования сетчатых сополимеров иногда позволяет установить структуру последних. Так были определены [110] структуры сеток сополимеров на основе ММА и диаллилового эфира m -карборандикарбоновой кислоты.

Еще одним примером успешного применения ВР к анализу строения конденсированных фаз служит работа [111], в которой исследовались монослои поверхностно-активных веществ на поверхности раздела жидкость — газ. Авторы стремились показать, что при определенных условиях эти слои имеют кристаллическое строение. В качестве характеристики монослоя рассматривалась плотность упаковки, точнее свободный объем, приходящийся на молекулу или углеводородную цепь: $V_{\text{св}}^{(u)} = V^{(u)} - V_0^{(u)}$, где $V^{(u)}$ — экспериментально определяемый объем, занимаемый молекулой (или цепью), $V_0^{(u)}$ — собственный объем молекулы (цепи), для вычисления которого были использованы ВР атомов Н, С и метильной группы из работы [8]. Сравнивая значения $V_{\text{св}}$ для упаковки углеводородных цепей в монослое и молекул в n -парафинах, авторы провели анализ изотерм сжатия конденсированных монослоев жирных кислот и высших спиртов. Затем была определена область существования твердых слоев и показано, что фазовые переходы в конденсированных слоях рассматриваемых веществ обусловлены изменениями плотности упаковки углеводородных цепей и аналогичны фазовым переходам в n -парафинах. Последнее свидетельствует в пользу кристаллического строения конденсированного монослоя. Аналогичный вывод получен при электронографическом изучении [112, 113] пленок поверхностно-активных веществ. Ван-дер-ваальсовы радиусы нашли применение и при исследовании строения водных растворов роданидов ряда металлов [114].

Размеры частиц играют важную роль в явлениях переноса, и если частицы представляют собой многоатомные ионы или молекулы, то при изучении таких явлений могут быть использованы ВР. Примером служит работа [115], где при исследовании электропроводности расплава хлорида гуанидония $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{Cl}$ сравнение размеров ионов гуанидония, полученных с использованием ВР, с размерами иона хлора дало возможность сделать предположение о том, что в данном случае в ионном переносе существенную роль играют подвижные протоны.

Использование ВР (наряду с другими параметрами молекул) позволяет также объяснять и количественно оценивать изменения параметров решетки при интеркаляции, т. е. при внедрении молекул или ионов в межслоевые промежутки слоистых монокристаллов. Так, при интеркаляции молекул дихлорбензола в монокристаллы $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ расстояние между соседними слоями возрастает на 3,65 Å, а при интеркаляции молекул хлорнафталина — на 3,75 Å (параметр c элементарной ячейки монокристалла увеличивается соответственно на 7,3 и 7,5 Å) [116]. Эти расстояния хорошо коррелируют с диаметром атомов хлора (3,80 Å), особенно если учесть возможность расположения атомов хлора во впадинах

слоев монокристалла¹². Аналогично изменяется параметр c монокристалла $(C_6H_9NH_3)_2PbI_4$ при внедрении молекул гексана (расстояние между слоями увеличивается на толщину молекулы гексана) [116]. В соединениях внедрения в графит состава $C_{24}K(C_6H_6)_x$ молекулы бензола располагаются перпендикулярно графитовым слоям [117]; при этом, однако, возможны две предельные ориентации: одна из связей C—C бензольного цикла может быть расположена перпендикулярно или параллельно слою. Сопоставление экспериментально определенного расстояния между графитовыми слоями с размерами молекулы бензола, модель которой строилась с помощью ВР, позволило отдать предпочтение второму варианту.

Система ВР позволяет наглядно и достаточно точно описать размеры и форму полостей и каналов в некоторых кристаллических структурах, а также размеры и форму молекул, способных внедряться в эти полости и каналы. С этим связаны вопросы проницаемости молекулярных сит и мембран, имеющие первостепенное значение для понимания, предсказания и практической реализации многих химических и биологических процессов (в частности транспортных реакций).

Как известно, в кристаллах цеолитов имеются более или менее обширные полости с окнами, образованными сцеплением n кремнекислородных тетраэдров. Принимая ВР кислорода равным 1,4 Å, можно вычислить диаметр окна в зависимости от n [118]:

n	4	5	6	8	10	12
$D, \text{Å}$	1,2	2,0	2,8	4,5	6,3	8,0

Величина D определяет размер атомов (ионов) и молекул, способных проникать в полости цеолита.

Особенный тонкий геометрический анализ требуется при изучении соединений включения (клатратов). Дело в том, что их образованию препятствуют не только слишком большие, но и слишком маленькие размеры внедряемых частиц, поскольку подвижность последних в пустотах энергетически невыгодна. Например, α -декстрин (циклогексаглюкан), содержащий каналы диаметром ~ 6 Å, способен включать молекулы производных бензола с небольшим числом не слишком крупных заместителей; β -декстрин (циклогептаглюкан) с каналами диаметром 7,5 Å образует соединения включения с производными нафталина, а в γ -декстрине (циклооктаглюкане) полости диаметром 9—10 Å уже слишком велики для большинства обычных органических веществ, и они мало склонны к образованию соединений включения [119]. Подобным образом молекулы нормальных парафинов включаются в каналы мочевины, но не способны удерживаться в каналах тиомочевины, которые имеют большее поперечное сечение и не могут быть достаточно плотно заполнены тонкими цепочками нормальных парафинов [119]¹³.

Чрезвычайно важным является также использование ВР при изучении полостей в глобулярных молекулах белков. С целью изучения механизма проникновения субстрата к активным центрам (гемогруппам) фермента каталазы был предпринят поиск в последней внутримолекулярных полостей и каналов [121]. По координатам атомов была рассчитана функция заполнения пространства внутри молекулы. Эта функция принимает постоянное значение внутри сферы радиуса R вокруг любого из атомов и нулевое значение в остальных точках (R — сумма ВР данного атома и молекулы воды). Ван-дер-ваальсовы радиусы считали равными: C_α — 1,95, O — 1,50, N — 1,55, C — 1,7, S — 1,8, Fe — 1,35, H₂O — 1,4 Å. Было найдено несколько довольно крупных полостей, одна из которых представляет собой изогнутый канал, расширяющийся у выхода на поверхность молекулы, где его диаметр достигает 8 Å; другой конец канала вытянут в сторону гемогруппы и заканчивается в 7 Å от него.

¹² Авторы работы [116] обратили внимание только на толщину ароматического ядра (3,42 Å), в то время как атомы хлора, очевидно, играют более важную роль.

¹³ Более поздние и подробные исследования устойчивости соединений мочевины с n -парафинами с использованием ВР опубликованы в работе [120].

По-видимому, именно эта полость позволяет молекулам субстрата проникать в активные центры фермента.

Ван-дер-ваальсовы радиусы применяют и при исследовании адсорбционных явлений. Так, для изучения механизма флотации с участием ксантогенатов были найдены размеры аниона амилового ксантогената и площадь (28 \AA^2), занимаемая этим анионом (при перпендикулярном расположении по отношению к поверхности минеральной частицы). Эти данные позволили установить, что при обычных в практике флотации исходных концентрациях ксантогената в пульпе на поверхности флотируемых минеральных частиц в ряде случаев закрепляется столько сорбента, что могут образоваться 4—5 сплошных мономолекулярных слоев с плотнейшей упаковкой молекул сорбента [122].

2. Вращение атомных группировок и молекул в кристаллах

Физико-химические свойства веществ зависят от динамики молекул, в частности от вращения отдельных группировок или целых молекул. Кристаллы, в которых осуществляется вращение молекул, представляют собой фазу вещества, сильно отличающуюся от обычных кристаллов рядом свойств и, в первую очередь, своей пластичностью.

О возможности вращения молекул в кристалле можно судить с помощью ВР. Классический пример (один из первых) — метан. Его кристаллы имеют кубическую гранецентрированную ячейку с ребром $6,35 \text{ \AA}$. Кратчайшее расстояние между центрами молекул составляет $4,49 \text{ \AA}$, что в точности равно удвоенной величине $r_{\text{C-H}} + R_{\text{H}}$ и свидетельствует о свободном вращении (при его отсутствии кратчайшее расстояние между центрами молекул было бы меньше, так как согласно принципу плотной упаковки ван-дер-ваальсовы сферы атомов H должны были бы войти во впадины соседних молекул). Аналогичный расчет с применением ВР был проведен [8] для доказательства возможности согласованного вращения молекул метил-, этил- и пропилмеркурхлоридов вокруг одной из осей в кристаллах. Частным случаем ротационно-кристаллического состояния является H-фаза *n*-парафинов, в которой вращающиеся вокруг своей длинной оси молекулы образуют гексагональную упаковку, соответствующую плотной упаковке цилиндров.

Вращаться в кристалле могут не только целые молекулы, но и отдельные их группы. Используя среднестатистические значения ВР атомов фтора и хлора, авторы работы [123] нашли, что в структуре 2-трифторфосфазо-2-трифторметилперфторпропана $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ трифторметильные группы как бы цепляются друг за друга подобно шестерням. Это должно ограничивать их движение в основном крутильными колебаниями вокруг связей C—C. Анализ невалентных контактов с использованием ВР позволил оценить относительный вклад внутримолекулярных и межмолекулярных сил в величину барьера реориентации этих групп. Возможность вращения других групп молекул в кристаллах обсуждается, например, в работах [124, 125].

В некоторых системах свободное вращение вокруг σ -связи ограничено таким сближением несвязанных заместителей, которое недопустимо, если исходить из соответствующих значений ВР. В таких случаях конформеры фактически являются изомерами и могут быть разделены. Иногда пространственные препятствия свободному вращению вызывают появление оптической изомерии, и становится возможным разделение оптических антиподов.

3. Органические проводники

В случае изотропных проводников металлического и ионного типов проводимость характеризуется достаточно хорошо изученной трехмерной зонной структурой. Органические вещества (комплексы с переносом заряда, ион-радикальные соли) обычно проявляют одномерную, реже

двумерную, проводимость, для интерпретации которой приходится обращаться к анализу молекулярных упаковок с помощью ВР. Установлены некоторые закономерности такой проводимости, обычно связанные со стопочной организацией упаковки и с величиной межплоскостного расстояния (расстояния между параллельными плоскостями соприкасающихся молекул) [126—128].

Одномерность свойств большинства органических проводников обусловлена особенностями их строения: большие плоские молекулы укладываются в стопки так, что перекрывание электронных волновых функций вдоль стопок велико, а между молекулами из разных стопок на несколько порядков меньше [127]; электроны проводимости (π -электроны) гораздо лучше движутся вдоль стопок, чем между ними.

Из одномерных органических проводников наиболее известны 7,7,8,8-тетрацианохинодиметан (TCNQ) и его анион-радикальные соли, проводимость которых при комнатной температуре достигает 10^1 — 10^2 Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$. Характерной особенностью кристаллической структуры этих солей является наличие проводящей системы — бесконечных стопок из молекул TCNQ, межплоскостное расстояние между которыми практически одинаково по всей стопке (3,22—3,26 Å) [126] и короче удвоенного ВР атома углерода (3,42 Å). Увеличение межплоскостного расстояния TCNQ...TCNQ до 3,43 Å в соли Pb $^{+}$ TCNQ $^{-}$ (при сохранении прочих характерных особенностей хорошо проводящих квазиодномерных структур) приводит к уменьшению проводимости до 10^{-2} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ [129].

Для других соединений с квазиодномерной электронной системой катион-радикальных солей тетратиотетрацена (TTT), тетраселенотетрацена (TSeT) и тетратиофульвалена (TTF) — условием появления высокой проводимости металлического типа является также наличие проводящих цепей, т. е. регулярных катион- или анион-радикальных стопок с одинаковым по всей стопке межплоскостным расстоянием, укороченным по сравнению с обычным ван-дер-ваальсовым, и с одинаковым способом наложения соседних радикалов. Для стабилизации металлического состояния, по-видимому, имеют значение не только сильные взаимодействия внутри проводящей цепи, но и дополнительное усиленное взаимодействие между цепями, о чем могут свидетельствовать укороченные (по сравнению с суммой соответствующих ВР) межмолекулярные контакты [126].

Среди катион-радикальных солей TTT и TSeT с высокой проводимостью (10^3 Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ при комнатной температуре) выделяются три комплекса: (TTT) $_2$ I $_3$, (TSeT) $_2$ Cl и (TSeT) $_2$ I. В их кристаллических структурах [126] самые короткие межплоскостные расстояния в проводящих стопках составляют 3,32, 3,37 и 3,40 Å соответственно, в то время как в комплексах TTT эти расстояния лежат в интервале 3,32—3,63 Å (удвоенный ВР серы равен 3,68 Å), а в комплексах TSeT — в интервале 3,37—3,53 Å (удвоенный ВР селена 4,00 Å [7]). Кроме того, в структурах этих трех комплексов присутствуют сильно сокращенные межмолекулярные контакты: Se...Se 3,47 и 3,45 Å [в стопках (TSeT) $_2$ Cl и (TSeT) $_2$ I соответственно] и S...S 3,38 Å [между стопками в (TTT) $_2$ I $_3$]. Аналогично в регулярных катион-радикальных стопках TTF в комплексах TTF-галоген с различной стехиометрией среднее межплоскостное расстояние (3,55—3,61 Å) меньше удвоенного ВР серы. Проводимость почти всех комплексов с нестехиометрическим составом ~ 300 — 550 Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ при комнатной температуре [126].

Открытие сверхпроводимости тетраметилтетраселенофульваленгексафторфосфата (TMTSF) $_2$ PF $_6$ [130], а затем целого ряда родственных соединений (TMTSF) $_2$ A, где A=ClO $_4$, AsF $_6$, SbF $_6$ и др. [131, 132], с температурой сверхпроводящего перехода $T_c \approx 1$ К послужило началом нового этапа исследований органических проводников. Эти исследования дают возможность показать значение ВР в еще одном аспекте изучения проводимости в органических проводниках.

В кристаллах (TMTSF) $_2$ A плоские молекулы образуют стопки, вытянутые вдоль оси X. Почти для всех пар атомов Se из соседних молекул

вдоль оси X (внутри стопок) и вдоль оси Y (между стопками) расстояния $\text{Se} \dots \text{Se}$ ($\sim 3,9 \text{ \AA}$) меньше удвоенного ВР селена. Это позволяет предположить, что электроны могут достаточно свободно перемещаться в плоскости XY . Измерения анизотропии проводимости и верхнего критического значения напряженности магнитного поля подтверждают этот вывод [128]. В полостях, образующихся при упаковке зигзагообразных проводящих цепочек TMTSF , размещаются анионы A . Давление стабилизирует эту квазиодномерную металлическую систему. Ион AsF_6 с учетом ВР фтора $1,40 \text{ \AA}$ имеет диаметр, близкий к $6,4 \text{ \AA}$, а ион ClO_4 с учетом ВР кислорода $1,29 \text{ \AA}$ — около $5,6 \text{ \AA}$. Замена иона AsF_6 в структуре $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$ на меньший по размерам ион ClO_4 действует аналогично давлению; в результате такого «химического сжатия» был получен первый органический сверхпроводник при атмосферном давлении $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ [131]. «Химическое сжатие», происходящее при замене AsF_6 на PF_6 , приводит к выравниванию длины контактов $\text{Se} \dots \text{Se}$ вдоль осей X и Y [133]; в результате различие проводимости по этим двум направлениям уменьшается. В кристаллах $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ соотношение размеров полостей и находящихся в них анионов ClO_4 предопределяет способы упорядочения анионов с понижением температуры, что оказывает существенное влияние на изменение свойств [127].

Позже сверхпроводимость была обнаружена еще в одном семействе соединений, а именно в $(\text{BEDT}-\text{TTF})A$. Молекула $\text{BEDT}-\text{TTF}$ (*бис-этилендитиолотетрафульвален*) имеет 8 атомов S в цепи сопряжения. Переход от TMTSF к $\text{BEDT}-\text{TTF}$ позволил создать органические проводники с еще меньшей анизотропией. Кристаллические соли этого семейства обнаруживают большое разнообразие физических свойств: они способны проявлять себя как диэлектрики, органические металлы с переходом металл — диэлектрик, органические металлы, стабильные в широком температурном интервале, сверхпроводники. При выяснении причин разной проводимости этих веществ большое внимание уделяют межмолекулярным контактам $S \dots S$ (длиной $\sim 3,7 \text{ \AA}$ и менее) в стопках и между ними (см., например, [134—139]).

В связи с изучением проводимости ион-радикальных солей рассмотрены межмолекулярные (межионные) контакты $S \dots S$ и в других кристаллах, в частности в структуре тетраэтиламмониевой соли *бис*-(1,3-дитиол-2-тион-4,5-дитиолато)золота(III) [140]. В структурах, молекулы которых содержат и тио-, и селенофульваленовые циклы, в том числе в структуре трииодида *бис*-этилендитиодиметилдитиадиселенафульвалена [141], наряду с контактами $S \dots S$ обнаружены межмолекулярные контакты $\text{Se} \dots \text{Se}$ и $S \dots \text{Se}$, близкие к суммам соответствующих ВР. В некоторых работах анализируются также катион-анионные контакты, близкие к суммам соответствующих ВР или более короткие, например контакты $S \dots I$ длиной $3,85 \text{ \AA}$ и менее [142].

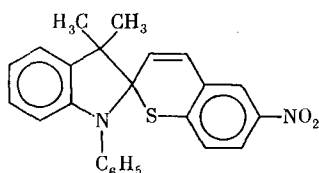
V. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Как известно, на реакционную способность вещества часто влияют стерические факторы. Ниже мы рассмотрим в таком аспекте стерические эффекты различных типов: 1) пространственные затруднения, приводящие к растяжению ковалентных связей или к искажению валентных углов, 2) экранирование или полная блокировка активного центра молекулы, 3) стерические факторы, определяющие угол нуклеофильной или электрофильной атаки и другие варианты влияния стерических факторов на химические процессы.

Растяжение ковалентной связи, вызванное перегруженностью молекулы, облегчает разрыв этой связи в ходе химической реакции. Так, в молекуле флуорен-9-спиро-1-(3,4-ди-*трет*-бутил)-3,4-дифосфетан-2-спиро-9'-флуорена [88] (см. гл. III), удлинение до $1,626 \text{ \AA}$ связи между спироатомами вызывает ее значительное ослабление, и при переходе соединения в раствор происходит разрушение циклической структуры с разрывом этой связи, что подтверждается спектрами ЭПР [143].

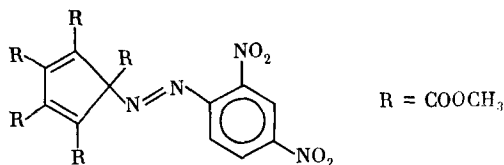
В структуре 2,3-бис-(трифторметил)-2,3-бис-(*n*-фторфенил)гексафторбутана [90] сильно удлинены связи в центральной части молекулы, в особенности центральная связь С—С (1,671 Å). И хотя, по мнению авторов, это не может объясняться только пространственными затруднениями, последние играют здесь немалую роль, ибо расстояния между атомами фтора соприкасающихся групп CF₃ составляют 2,43—2,59 Å, что существенно меньше удвоенного ВР фтора (2,80 Å). Сопоставляя свойства этого соединения со свойствами его аналога, не содержащего атомов F (дикумила), авторы [90] отмечают повышенную склонность фторпроизводного к диссоциации на радикалы, которая у dikuмила не наблюдается даже при 200° С. Аналогичный легкий разрыв удлинённой ординарной связи С—С 1,638 Å наблюдается и в пространственно перегруженной молекуле термолабильного 5,6-дибутил-5,6-дифенилдекана (с рядом коротких внутримолекулярных контактов Н...Н длиной 2,06—2,11 Å) [144].

Еще один пример уменьшения прочности связи, удлинённой из-за стерической напряженности, дает молекула 1'-фенил-3',3'-диметил-6-нитро-спиро(индолин-2,2'-[2Н-1]бензотиопирана) [145]



В этой молекуле длина связи С_{спиро}—S (1,866 Å), разрывающейся при фотовозбуждении, заметно превышает длину аналогичных связей в шестичленных гетероциклах (1,80—1,83 Å [146]). Удлинение обусловлено тем, что невалентный контакт между атомом S бензотиопиранового фрагмента и атомом С одной из метильных групп индолинового фрагмента (С...S 2,99 Å), согласно работе [34], на 0,56 Å короче нормального контакта С...С. По мнению авторов [145], фотохимические свойства этой молекулы объясняются колебательным механизмом разрыва удлинённой и ослабленной уже в основном состоянии связи С_{спиро}—S, колебания которой должны возбуждаться в первую очередь.

Важное значение имеет также стерическая напряженность, проявляющаяся в искажении валентных углов, поскольку при определенных условиях она может инициировать химическую реакцию в соответствующем узле. В качестве примера укажем на рентгеноструктурное исследование [147] 5-(2,4-динитрофенилазо)-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиена



В результате пространственных затруднений (кратчайшие внутримолекулярные расстояния С...N между валентно-несвязанными атомами равны 3,00 и 2,91 Å при $2\sqrt{R_C R_N} = 3,20$ Å) валентный угол ССN при четырехкоординационном атоме С увеличен до 120°. Именно это обстоятельство авторы считают причиной бурного разложения вещества при нагревании до 100—110° С. Кроме того, сильные напряжения при данном атоме должны способствовать диссоциации молекулы в растворе (по связи С—N) с образованием ионной пары, рекомбинация которой может происходить по любому из атомов углерода циклопентадиенового кольца.

Переходя к вопросу об экранировании активного центра, укажем работу [148], где с помощью рентгеноструктурного анализа было установ-

лено, что в молекуле 2,6-дициано-3-трифторметил-5-фениланилина расстояние между атомом Н в положении 4 анилинового кольца и одним из атомов F соседней трифторметильной группы составляет 2,30 Å, а расстояние от атома Н(4) до ближайшего атома Н фенильного заместителя равно 2,42 Å. Таким образом, атом водорода в положении 4 оказывается экранированным трифторметильной и фенильной группами. Поэтому не удастся осуществить электрофильное замещение в положении 4; несмотря на многочисленные попытки авторы не смогли получить ни одного 4-замещенного анилина данного типа, тогда как 3,5-диметил-2,6-дицианоанилин легко вступает в реакцию электрофильного замещения.

Для количественной оценки экранирования атома металла в соединениях типа MR_n предложено [149] использовать телесные углы с вершиной в атоме М, которые содержат вписанные в них заместители R, моделируемые с помощью ван-дер-ваальсовых сфер. Степень экранирования характеризуется суммой таких углов (величиной Q), точнее — ее близостью к полному телесному углу $4\pi \approx 12,56$ рад. В соединениях $(R_3\text{Э})_2\text{Hg}$, где Э = Si, Ge, Sn, степень экранирования возрастает в ряду $R = \text{Me}, \text{Ph}, \text{C}_6\text{F}_5$, что коррелирует с уменьшением реакционной способности, в частности способности к окислению. Близость величины Q к 4π свидетельствует о компактной и, следовательно, устойчивой лигандной оболочке металла. Этим объясняется, например, высокая термическая устойчивость $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ и $\text{V}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$, для которых Q равно 11,7 и 12,6 рад соответственно и малая устойчивость TiMe_4 ($Q = 8,8$ рад, температура разложения -40°C) и TiPh_4 ($Q = 9,3$ рад, температура разложения -10°C). Величину Q предложено [149] использовать также для оценки принципиальной возможности существования молекул типа MR_n . Превышение значения 12,56 рад является свидетельством стерической напряженности, а значительное превышение показывает, что молекула не может существовать по стерическим причинам. Например, в гипотетической молекуле $\text{Ta}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_5$ величина Q составляет 14,7 рад [149], т. е. значительно больше 4π . Действительно, до сих пор это соединение не синтезировано, несмотря на неоднократные упорные попытки [150]. Не получен и $(\pi\text{-Cr})_2\text{CrCl}_2$ [151], для которого $Q = 14,02$ рад.

Величина ВР фтора использована [152] для иллюстрации невозможности существования иона NF_6^- в отличие от молекулы PF_5 и иона PF_6^- . В двух последних случаях перекрывание ван-дер-ваальсовых сфер атомов F весьма мало, а в гипотетическом ионе NF_6^- оно было бы слишком большим (суммирование ковалентных радиусов дает расстояния P—F 1,74 и N—F 1,34 Å).

Аппарат ВР был также применен [153] для качественной и количественной оценки доступности реакционного центра в тритиловых эфирах сахаров с общей формулой $\text{Ph}_3\text{C—O—R}$, где R — различные сахара. Изучение пространственного окружения нуклеофильного активного центра — эфирного атома кислорода — с помощью моделей Стюарта—Бриглеба на основе рентгеноструктурных данных [154, 155] показало, что во всех рассмотренных молекулах активный центр открыт только со стороны вершины угла при эфирном атоме кислорода (противоположная сторона полностью экранирована одним из фенильных колец тритильной группы). Полагая, что гликозилирующий реагент подходит к активному центру преимущественно вдоль биссектрисы указанного угла со стороны его вершины, авторы [153] сравнили степень экранирования в данном направлении эфирного атома кислорода в различных молекулах $\text{Ph}_3\text{C—O—R}$. Для этого объемные модели молекул были спроектированы в направлении биссектрисы угла C—O—CPh_3 . Анализ проекций показал, что во всех случаях тритильная группа экранирует ~40% площади активного центра. Однако в молекуле 3-О-ацетил-4-О-тритил-1,2-О-(1-(экзо-циан)этилиден)-β-L-рамнопиранозы активный центр экранирован в основном только тритильной группой (экранирование атомами Н незначительно и за счет конформационной подвижности такое экранирование легко снимается). В то же время в других молекулах этого типа активный центр экранирован более сильно: как за счет тритильной груп-

мы, так и атомами О и С сахарного остатка. Для количественной оценки степени экранирования активного центра по методике, предложенной в работе [149], использованы проекции объемных моделей молекул на цилиндр, ось которого совпадает с биссектрисой угла $C-O-CPh_3$. Согласно расчетам, в названной выше молекуле обеспечивается практически свободный подход гликозилирующего агента к активному центру, а в прочих случаях контакт реагентов возможен только при их определенной относительной ориентации, что снижает вероятность эффективных столкновений взаимодействующих молекул. Последнее способствует протеканию конкурирующей реакции изомеризации с образованием гликозил-катиона, который дает 1,2-*цис*-связанные аномеры.

Интересный случай применения ВР для анализа химических свойств молекул описан в работе [156]. В стерически напряженной молекуле $(Me_3Si)_2N-P=N'-C_6H_5(трет-Bu)_3$ (I) имеются сильно сокращенные контакты $P...C(трет-Bu)$ (3,26 и 3,37 Å при сумме ВР 3,60 Å [7]), а также сокращенный контакт $Si...N$ (3,23 Å) при сумме ВР 3,60 Å [7]). Из-за этого двойная связь $P=N'$ (1,566 Å) удлинена на $\sim 0,02$ Å по сравнению с аналогичными связями $P=N'$ (1,544 и 1,545 Å) в соединениях $(Me_3Si)_2N-P=N'-SiMe_3$ (II) и $(Me_3Si, Me_3C)N-P=N'-CMe_3$ (III). Тем не менее реакционная способность первого соединения по отношению к протонодонорным реагентам (спиртам, аминам) резко снижена по сравнению с двумя последними, и кроме того соединение I выдерживает нагревание до 250°С без признаков димеризации в отличие от известных λ^3 -аминоинофосфинов, в том числе соединений III и II, т. е. обладает исключительно высокой термической устойчивостью. Это можно объяснить тем, что атомы, которые растягивают и ослабляют связь $P=N$, одновременно ее экранируют. Чтобы выяснить, как велико это экранирование и как оно изменяется при замене $R' = 2,4,6-(трет-Bu)_3C_6H_2$ на $R'' = SiMe_3$, авторы [156] по программе CRON [149] рассчитали проекции указанных заместителей на цилиндр единичного радиуса, ось которого совпадает со связью $P=N'$. Расчеты показали, что R' в $\sim 1,5$ раза больше экранирует связь $P=N'$ по сравнению с R'' . При этом наибольшее различие в степени экранирования наблюдается в области, примыкающей к атому Р, т. е. со стороны центра, по которому происходит атака протонодонорных реагентов. Рассчитанная по методу, описанному в работах [149, 157], сумма телесных углов Q с вершиной на атоме Р для заместителя R' составляет 4,4 рад, тогда как для R'' она равна 2,4 рад.

Анализ невалентных межатомных контактов был использован [158] для определения углов электрофильной и нуклеофильной атаки в реакциях с участием атома двухвалентной серы. Изучено угловое распределение 169 контактов $S...X$, меньших суммы ВР, в органических, металлоорганических и неорганических соединениях двухвалентной серы ($Y-S-Z$). В результате авторы предположили, что, когда атакующий атом Х является электрофильным, он приближается к атому S по направлению, образующему угол $\sim 20^\circ$ с перпендикуляром к плоскости $Y-S-Z$; если же атом Х имеет нуклеофильный характер, то за некоторыми исключениями он приближается к атому S вдоль продолжения одной из валентных связей.

Еще одним примером влияния геометрических характеристик, анализируемых с помощью ВР, на химические свойства молекул служит рентгеноструктурное исследование [159] сульфида 2,10-диацетокси-13-тиабцикло[7,3,1]-*цис*-тридецена-5 и сульфоксида 2,9-дихлор-13-тиабцикло[8,2,1]-*цис*-тридецена-5 (рис. 3). Обнаружено, что в обеих молекулах внутримолекулярные расстояния между атомом S и противоположащими атомами С, образующими двойные связи в макроциклах, лишь незначительно превышают величину, характерную для ван-дер-ваальсова контакта $S...S$ (3,55 Å): в первом случае на 0,14 и 0,22 Å, во втором — на 0,24 и 0,44 Å. К тому же неподеленные пары электронов атомов S в обоих случаях направлены в сторону двойной связи $C=C$. Благодаря такой конформации рассматриваемые молекулы «подготовлены»

для трансаннулярных превращений, которые и происходят с ними под действием различных реагентов.

В последние годы появились рентгеноструктурные исследования, в которых изменение геометрии близких по составу молекул в соответствующим образом подобранном ряду соединений рассматривается как модель пространственного изменения молекулы в ходе химической реакции (картирование пути химических реакций). Описание таких исследований дано в обзоре [160]. Часто параметром, позволяющим проследить «движение» системы вдоль пути реакции, является расстояние

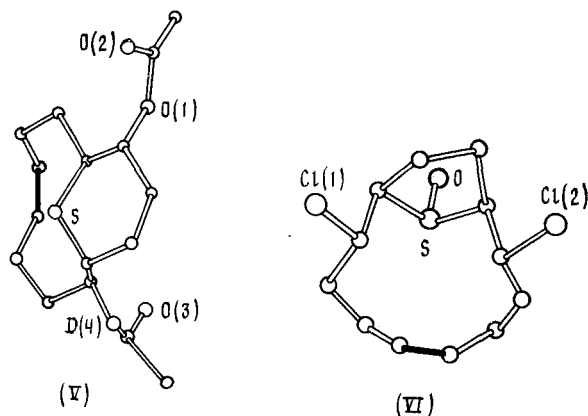
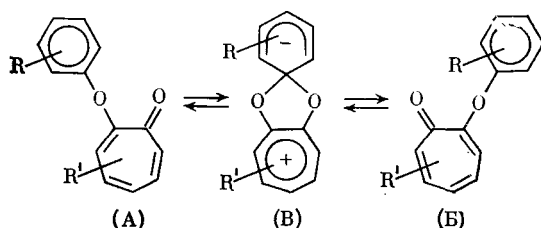


Рис. 3. Конформация молекул сульфида и сульфоксида [159] (двойные связи зачернены)

между двумя первоначально не связанными атомами, которые в результате реакции оказываются соединенными валентной связью.

В частности, был изучен [161, 162] путь превращения арилотропных перегруппировок в О-нитроарильных производных трополона:



Варьированием числа и расположения заместителей в шести- и семичленном циклах был получен ряд соединений, иллюстрирующих ход реакции $(A) \rightleftharpoons (B)$, включая образование интермедиата (спирокомплекса (B)). В молекуле S-(2',4',6'-тринитрофенил)тиотролона [161], имеющей трансoidную конфигурацию, торсионный угол $C(O)-C-S-C(Ar)$ (угол φ) равен 170° , расстояние $O...C(Ar)$ превышает 4 Å и пространственные предпосылки к внутримолекулярному переарилрованию отсутствуют. В О-(2'-нитро-4'-трифторметилсульфонилфенил)-3,5,7-триметилтрополоне [161] арильное кольцо повернуто к карбонильному атому О ($\varphi = 77^\circ$), а расстояние $O...C(Ar)$ 2,94 Å практически равно нормальному ван-дер-ваальсову контакту 2,97 Å, т. е. эта структура уже подготовлена к таутомерному переходу. Кристалл О-(2',4',6'-тринитрофенил)тролона [161] содержит две кристаллографически независимые молекулы с близкими геометрическими параметрами; расстояния $O...C(Ar)$ в них (2,56 и 2,52 Å) относятся к сильно сокращенным, что указывает на аттрактивное взаимодействие между этими атомами, т. е. на зарождение новой связи; угол φ равен $28,9$ и $10,2^\circ$ соответственно. Еще больше (до 2,45 Å) сокращено расстояние $O...C(Ar)$ в молекуле О-(2',6'-динитрофенил)-3,5,7-триметилтролона [162], где $\varphi = 2^\circ$.

Угол между прямой $O...C(Ar)$ и плоскостью арильного кольца составляет $107,5^\circ$, причем заметно нарушается копланарность ковалентных связей при атоме $C(Ar)$: он выходит из плоскости связанных с ним атомов на $0,09 \text{ \AA}$ в сторону карбонильного атома O . Все это характерно для нуклеофильной атаки на sp^2 -атом углерода. Наконец, молекула $O-(2',4',6'\text{-тринитрофенил})-3,5,7\text{-триметилтрополона}$ [162] имеет строение спироциклического интермедиата типа (В) (в ней оба расстояния $O...C(Ar)$ равны $1,47 \text{ \AA}$).

Еще один пример анализа пути реакции по рентгеноструктурным данным дает исследование [163], где молекула 4-хлорфениламино-3-ацетокси-1-метилиндол-2-карбальдегида рассматривается, как геометрическая модель начальной стадии формирования переходного состояния обратной темновой реакции $O \rightarrow N$ -переноса ацильной группы в O -ацилированных имидах. В этой молекуле расстояние между нуклеофильным атомом N и мигрирующим атомом C сокращено до $3,02 \text{ \AA}$ (нормальный контакт $N...C$ $3,20 \text{ \AA}$), что указывает на слабое аттрактивное взаимодействие.

Некоторые из приведенных выше примеров можно рассматривать как иллюстрацию влияния пространственного строения молекул, в частности экранирования реакционных центров, на скорость химической реакции.

Количественная зависимость константы скорости реакции k от стерических факторов выражается уравнением Тафта [164] $\lg(k/k_0) = -\Delta E_s(X)$, где $E_s(X)$ — параметр, характеризующий стерический эффект заместителя X . В работе [165] было показано, что величина E_s линейно зависит от ВР. В последующих исследованиях [166] рассмотрен параметр v_x , представляющий собой разность ВР заместителя X и атома H : $v_x = R_x - R_H = R_x - 1,20 \text{ \AA}$. С использованием этого параметра скорость этерификации замещенных карбоновых кислот метанолом или этанолом описана [167] модифицированным уравнением Тафта $\lg k = \psi v_x + h$, где ψ и h — эмпирические константы.

В работе [168] проанализированы изменения реакционной способности хлорангидридов фосфорной и тиофосфорной кислот $P(O)Cl_3$, $(RO)_n P(O)Cl_{3-n}$ и $(RO)_n P(S)Cl_{3-n}$, где $n=1, 2$, при постадийном алкоголизе алифатических спиртов ROH ($R=Me, Et, Pr, \text{изо-}Pr, Bu, \text{изо-Bu}$). Полагая, что изменение реакционной способности реагентов обусловлено стерическими факторами, авторы в качестве меры пространственных эффектов использовали значения v из работы [169]. Относительная реакционная способность в рядах с одинаковыми заместителями в обоих реагентах хорошо описывается уравнением $\lg k = av + b$, а в рядах с независимым варьированием радикалов RO в хлорангидридах и $R'O$ в спиртах — уравнением

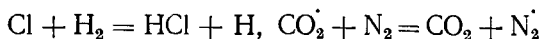
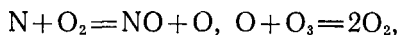
$$\lg k = av(OR) + bv(OR') + c,$$

где a , b и c — константы.

Для расчета констант скоростей бимолекулярных реакций с успехом была использована [170] формула

$$k_{12} = \frac{(\sigma_1 + \sigma_2)^2}{4M^{1/2}} 0,1838 \cdot 10^{27} \exp(-B/T) T^{1/2} \left\{ 1 - \frac{C}{T} \left[1 + \frac{B}{T} - \frac{B^2}{T^2} \right] \right\},$$

где σ — диаметр частицы, вычисляемый с помощью ВР; M — приведенная молекулярная масса $M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$; B и C — параметры, способ вычисления которых описан в работе [170]. Были найдены (с отклонением от экспериментальных значений $\sim 30\%$) значения k в широком температурном интервале вплоть до 8000 K для реакций



и других. Результаты правильно передают температурную зависимость констант скорости.

Аппарат ВР нередко используют для выяснения пространственных условий, при которых возможно протекание твердофазных реакций того или иного типа. Так, при изучении фотоизомеризации производных нафтохинона в кристалле было найдено [171], что внутримолекулярный перенос атома водорода осуществляется на расстояниях, сравнимых с суммой ВР взаимодействующих атомов. Согласно данным обзора [172], твердофазная полимеризация, при которой возникает связь между атомами А и В соседних молекул, возможна, если расстояние R_{AB} не превышает величин $(R_A + R_B + 0,5)$ Å.

Анализ межмолекулярных контактов в гипотетическом слое молекул 4,4'-диазидодифенила ($N_3-C_6H_4-C_6H_4-N_3$) (структура этого слоя была найдена расчетным путем с использованием метода траекторий обтекания и атом-атомных потенциалов) позволил интерпретировать механизм твердофазной полимеризации, сопровождающейся фотолизом с отрывом двух молекул N_2 и образованием нитренового радикала [173]. Расстояние между средним атомом N(1) азидной группы одной молекулы и атомом N(2), связанным с ароматическим кольцом соседней молекулы, составляет 3,0 Å, т. е. равно удвоенному ВР атома азота. Вместе с тем расстояние между N(2) и ближайшим атомом Н соседней молекулы (4,4 Å) намного больше длины нормального контакта этих атомов (2,64 Å). Такое строение кристалла должно способствовать реакции нитрена с азидной группой соседней молекулы и создавать определенные трудности для взаимодействия с отрывом водорода, что и подтверждается анализом продуктов фотолиза.

* * *

Ван-дер-ваальсовы радиусы известны уже более 50 лет. Возникнув в рамках кристаллохимии, они затем нашли широкое применение в самых различных областях физической химии, в частности при исследовании механизма химических реакций. Настоящий обзор является первой попыткой систематического изложения данного вопроса и не охватывает, разумеется, все случаи (и все мыслимые способы) использования этого простого и чрезвычайно эффективного аппарата. Но даже представленный выше материал показывает, насколько многообразны химические приложения ван-дер-ваальсовых радиусов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G. et al.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1987. P. S1.
2. Тимофеева Т. В., Черникова Н. Ю., Зоркий П. М.//Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 966; Буркерт У., Эллингджер Н. Молекулярная механика. М.: Мир, 1986. 364 с.
3. Perlin A. J., Kitaigorodsky A. I. The atom-atom potential method. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 1987. 397 p.
4. Mack E.//J. Amer. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 2141.
5. Sidgwick N. V.//Ann. Rep. Progr. Chem. 1933. V. 29. P. 64.
6. Albrecht G., Corey R. B.//J. Amer. Chem. Soc. 1939. V. 61. P. 1087.
7. Pauling L. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals. L.: Cornell Univ. Press, 1939. 429 p; 3-d ed. 1960. 644 p.
8. Китайгородский А. И. Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 558 с.
9. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
10. Good R. J., Hore C. J.//J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 540.
11. Зефирюв Ю. В., Зоркий П. М.//Журн. структур. химии. 1974. Т. 15. С. 118.
12. Зоркий П. М., Порай-Кошиц М. А., Презман Л. М., Муравьева Г. П.//Там же. 1969. Т. 10. С. 633.
13. Зефирюв Ю. В., Порай-Кошиц М. А.//Там же. 1980. Т. 21. № 4. С. 150.
14. Зефирюв Ю. В., Порай-Кошиц М. А.//Там же. 1986. Т. 27. № 2. С. 74.
15. Зефирюв Ю. В., Зоркий П. М.//Там же. 1976. Т. 17. № 4. С. 745.
16. Bondi A.//J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 441.
17. Bolton W.//Acta Crystallogr. 1964. V. 17. P. 147.
18. Nyburg S. C., Faerman C. H.//Ibid. 1985. V. B41. P. 274.
19. Рябова Н. А., Пономарев В. И., Зеленцов В. В., Атовмян Л. О.//Кристаллография. 1982. Т. 27. С. 81.
20. Романенко Г. В., Подберезская Н. В., Бакакин В. В. и др.//Журн. структур. химии. 1985. Т. 26. № 5. С. 103.
21. Симонов Ю. А., Ямпольская М. А., Матузенко Г. С. и др.//Журн. неорг. химии. 1986. Т. 31. С. 941.

22. Зоркий П. М., Зефиоров Ю. В.//Вестник МГУ. Химия. 1972. № 5. С. 590.
23. Зефиоров Ю. В., Зоркий П. М.//Там же. 1978. Т. 19. С. 554, 678.
24. Бельский В. К., Зоркий П. М.//Журн. структур. химии. 1970. Т. 11. С. 75.
25. Зефиоров Ю. В., Зоркий П. М.//Вестник МГУ. Химия. 1979. Т. 20. С. 104.
26. Арутюнян Л. Д., Пономарев В. И., Атовмян Л. О. и др.//Координац. химия. 1979. Т. 5. С. 943.
27. Røtting C., Hansen P. E.//Acta chem. scand. A. 1979. V. 33. N 4. P. 251.
28. Зоркий П. М., Нестерова Я. М.//Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. № 1. С. 115.
29. Бацанов А. С., Стручков Ю. Т.//Там же. 1984. Т. 25. № 4. С. 150.
30. Кунцевич Т. С., Тархова Т. Н., Хорошун И. В.//Там же. 1982. Т. 23. № 1. С. 111.
31. Pauling L., Corey R. B.//Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1951. V. 37. P. 235; Proc. Roy. Soc. 1953. V. B141. P. 21.
32. Watson J. D., Crick F. H. C.//Nature. 1953. N 171. P. 738.
33. Chuprina V. P., Poltev V. I.//Nucl. Acid. Res. 1983. V. 11. P. 5205.
34. Зефиоров Ю. В., Зоркий П. М.//Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. С. 994.
35. Агабаев Т., Гатилов Ю. В., Подберезская Н. В. и др.//Там же. 1982. Т. 23. С. 179.
36. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964. 462 с.
37. Hamillon W. C., Ibers J. A. Hydrogen bonding in solids. N. Y.: Benjamin, 1968. 284 p.
38. Зефиоров Ю. В.//Журн. общ. химии. 1976. Т. 46. С. 2636.
39. Rachin Z., Barman B. N.//Acta Crystallogr. B. 1978. V. 34. P. 761.
40. Kanters J. A., Kroon J., Peerdeman A. F., Vliegthart C. A.//Nature. 1969. N 222. P. 370.
41. Nordman C. E., Weldon A. S., Patterson A. L.//Acta Crystallogr. 1960. V. 13. P. 418.
42. Berman H. M., Kim S. H.//Acta Crystallogr. B. 1968. V. 24. P. 897.
43. Hvostef J.//Ibid. 1968. V. 24. P. 23.
44. Eijck B. P. van, Kanters J. A., Kroon J.//Ibid. 1965. V. 19. P. 435.
45. Полтев В. И. Дис. ... д-ра хим. наук. Пушино: ИБФ АН СССР, 1985. 360 с.
46. Полтев В. И., Шулюпина Н. В.//Мол. биол. 1984. Т. 18. С. 1549.
47. Миначева Л. Х., Сахарова В. Г., Садилов Г. Г. и др.//Координац. химия. 1986. Т. 12. С. 266.
48. Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т.//Журн. структур. химии. 1984. Т. 25. № 1. С. 122.
49. Фурманова Н. Г., Наддака В. И., Краснов В. П.//Там же. 1981. Т. 22. № 4. С. 118.
50. Зефиоров Ю. В.//Зап. Всесоюз. минер. об-ва. 1985. Т. 114. № 3. С. 384.
51. Зефиоров Ю. В.//Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 2. С. 194.
52. Stevens E. D.//Mol. Phys. 1979. V. 37. P. 27.
53. Vonnegut B., Warren B. E.//J. Amer. Chem. Soc. 1936. V. 58. P. 2459.
54. Китайгородский А. И., Хоцянова Т. Л., Стручков Ю. Т.//Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. С. 780.
55. Бельский В. К., Четкина Л. А., Зоркий П. М., Гольдер Г. А.//Кристаллография. 1970. Т. 15. С. 262.
56. Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К. Строение органического вещества. М.: Наука, 1980. Т. 1. 646 с; 1982. Т. 2. 509 с.
57. Тищенко Г. Н., Зоркий П. М., Порай-Кошиц М. А.//Журн. структур. химии. 1961. Т. 2. С. 434.
58. Grdenič D.//Quart. Rev. 1965. V. 19. P. 303.
59. Матюхина О. Г., Соболев А. Н., Печ Л. Я. и др.//Журн. структур. химии. 1985. Т. 26. № 2. С. 113.
60. Canty A. J., Deacon G. B.//Inorg. Chem. Acta. 1980. V. 45. P. 1225.
61. Бокый Н. Г., Стручков Ю. Т., Крацов Д. Н., Рохлин Е. М.//Журн. структур. химии. 1973. Т. 14. С. 502.
62. Зоркий П. М., Порай-Кошиц М. А.//Современные проблемы физической химии/Под ред. Я. И. Герасимова и П. А. Акишина. М.: Изд-во МГУ, 1968. Т. 1. С. 98.
63. Stora C., Pouyet N.//Bull. Soc. chim. France. 1966. N 3. P. 841.
64. Матюхина О. Г., Соболев А. Н., Лейс Я. Е. и др.//Координац. химия. 1985. Т. 11. С. 264.
65. Тархова Т. Н., Чупрунова Е. В., Симонов М. А., Белов Н. В.//Кристаллография. 1977. Т. 22. С. 1004.
66. Антипин М. Ю., Эллен А. М., Суховерхов В. Ф. и др.//Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. С. 892.
67. Зоркий П. М.//Физическая химия. Современные проблемы/Под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Химия, 1982. С. 134.
68. Зоркий П. М., Порай-Кошиц М. А.//Кристаллография. 1961. Т. 6. С. 655.
69. Зоркий П. М., Порай-Кошиц М. А.//Там же. 1967. Т. 12. С. 989.
70. Презман Л. М., Зоркий П. М.//Журн. структур. химии. 1971. Т. 12. С. 1044.
71. Дзябченко А. В.//Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. № 6. С. 59.
72. Зоркий П. М., Бельский В. К.//Современные проблемы физической химии/Под ред. Я. И. Герасимова и П. А. Акишина. М.: Изд-во МГУ, 1970. Т. 4. С. 379.
73. Дашевский В. Г. Конформации органических молекул. М.: Химия, 1974. 432 с.
74. Орвилл-Томас В. Дж. Внутреннее вращение молекул/Под ред. Орвилл-Томаса В. Дж. М.: Мир, 1977. 510 с.
75. Шибаева Р. П., Розенберг Л. П.//Кристаллография. 1980. Т. 25. С. 268.
76. Мацаберидзе М. И., Бацанов А. С., Герр Р. Г. и др.//Координац. химия. 1985. Т. 11. С. 411.
77. Bunn C. W., Howells E. R.//Nature. 1954. N 174. P. 549.
78. Natta G., Corradini P.//Nuov. Cim. Suppl. 1960. V. 15. N 1. P. 40.

79. Александров Г. Г., Стручков З. Т., Князев В. Н. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 8. С. 1802.
80. Bunick G., Voet D.//Acta Crystallogr. B. 1974. V. 30. P. 1651.
81. Булгаревич С. Б., Амарский Е. Г., Швеиц А. А., Осипов О. А.//Журн. орг. химии. 1976. Т. 46. С. 1708.
82. Сокол В. И., Зефирова Ю. В., Порай-Кошиц М. А.//Координац. химия. 1979. Т. 5. С. 1249.
83. Кузьмина Л. Г., Стручков Ю. Т., Нехаев А. И.//Журн. структур. химии. 1972. Т. 13. С. 1115.
84. Бокий Н. Г., Стручков Ю. Т., Симкин Б. Я. и др.//Там же. 1978. Т. 19. С. 866.
85. Юфит Д. С., Стручков Ю. Т.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 2. С. 2724.
86. Казьмина Н. Б., Квасов Б. А., Антипин М. Ю. и др.//Журн. орг. химии. 1986. Т. 22. С. 1678.
87. Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т., Тер-Габриэлян Е. Г., Гамбарян Н. П.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 3. С. 588.
88. Чернега А. Н., Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т. и др.//Журн. структур. химии. 1984. Т. 25. № 2. С. 122.
89. Бокий Н. Г., Стручков Ю. Т., Калинин А. Е. и др.//Кристаллохимия. М.: ВИНТИ, 1977. Т. 12. С. 52. (Итоги науки и техники).
90. Полищук В. Р., Антипин М. Ю., Бахмутов В. И.//Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. С. 1125.
91. Арбузов Б. А., Ерастов О. А., Никонов Г. Н. и др.//Там же. 1982. Т. 267. С. 650.
92. Дикарева Л. М., Порай-Кошиц М. А., Садилов Г. Г. и др.//Журн. неорг. химии. 1978. Т. 23. С. 1044.
93. Colton F. A., DeBoer B. G., LaPrade M. D. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 2926.
94. Садыков А. С.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 11. С. 2432.
95. Пасынский А. А., Анцышкина А. С., Скрипкин Ю. В. и др.//Журн. неорг. химии. 1981. Т. 26. С. 2435.
96. Kurahashi M.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1974. V. 47. P. 2067.
97. Кожин В. М.//Журн. структур. химии. 1968. Т. 9. С. 671.
98. Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т., Делягина Н. И., Кнуляц И. Л.//Кристаллография. 1983. Т. 28. С. 280.
99. Hutton A. T., Irving H. M. N. H., Koch K. R. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979. N 2. P. 57.
100. Aleby S.//Acta Cryst. 1974. V. B30. P. 2877.
101. Китайгородский А. И.//Смешанные кристаллы. М.: Наука, 1983. С. 29.
102. Беликова Г. С., Беляев Л. М.//Рост кристаллов/Под ред. А. В. Шубникова, Н. Н. Шефтеля. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 3. С. 316.
103. Шпольский Э. В.//Успехи физ. наук. 1963. Т. 80. С. 255.
104. Аскадский А. А.//Успехи химии. 1977. Т. 46. С. 1122.
105. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. 248 с.
106. Аскадский А. А., Гальперн Е. Г., Матвеева Т. П. и др.//Высокомолекуляр. соединения. А. 1987. Т. 29. С. 2433.
107. Krevelen D. W. van. Properties of polymers. Amsterdam: Elsevier, 1972. 427 p.
108. Аскадский А. А.//Деформация полимеров. М.: Химия, 1973. С. 53.
109. Сосин С. Л., Шевченко Ю. В., Аскадский А. А.//Высокомолекуляр. соединения. А. 1977. Т. 19. С. 1088.
110. Аскадский А. А., Мельник О. А., Слонимский Г. Л. и др.//Там же. 1985. Т. 27. С. 151.
111. Абрамзон А. А., Голоудина С. И.//Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1985. Т. 28. № 10. С. 28.
112. Троцкий В. И.//Кристаллография. 1986. Т. 31. С. 997.
113. Троцкий В. И., Львов Ю. М., Фейгин Л. А.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. С. 373.
114. Лященко А. К., Лилеев А. С.//Координац. химия. 1984. Т. 10. С. 1607.
115. Лесничая Т. В.//Укр. хим. журн. 1987. Т. 53. С. 1277.
116. Dolzhenko Yu. I., Inabe T., Maruyama Yu.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1986. V. 59. P. 563.
117. Isaev Yu. V., Novikov Yu. N., Volpin M. E.//Synthetic Metals. 1982. V. 5. P. 23.
118. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Киров Г. Н., Филизова Л. Д.//Природные цеолиты. М.: Химия, 1985. С. 16.
119. Крамер Ф. Соединения включения. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 169 с.
120. Чехова Г. Н., Дядин Ю. А.//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1986. № 2. С. 66.
121. Мелик-Адамян В. Р., Барынин В. В., Вагин А. А. и др.//Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 638.
122. Классен В. И., Мокроусов В. А.//Введение в теорию флотации. М.: Госгортехиздат, 1959. С. 309.
123. Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т., Козлов Э. С.//Журн. структур. химии. 1985. Т. 26. № 4. С. 96.
124. Бокий Н. Г., Захарова Г. Н., Стручков Ю. Т.//Там же. 1967. Т. 8. С. 501.
125. Гачегов Ю. Н., Сойфер Г. Б.//Там же. 1984. Т. 25. № 8. С. 158.
126. Шибаева Р. П.//Кристаллохимия. 1981. Т. 15. С. 189 (Итоги науки и техники).
127. Горьков Л. П.//Успехи физ. наук. 1984. Т. 144. С. 381.
128. Буздин А. И., Булаевский Л. Н.//Там же. 1984. Т. 144. С. 415.
129. Shiratori I., Kobayashi H.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1973. V. 46. P. 2595.

130. Jerome D., Mazaud A., Ribault M., Bechgaard K.//J. Phys. Lett. (France). 1980. V. 41. P. L-49.
131. Bechgaard K., Curneiro K., Olsen M. et al.//Phys. Rev. Lett. 1981. V. 46. P. 852.
132. Parkin S. S. P., Ribault M., Jerome D., Bechgaard K.//J. Phys. Ser. C. 1981. V. 14. P. 5305.
133. Wudl F.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 7064.
134. Любовская Р. Н., Любовский Р. Б., Шибаева Р. П. и др.//Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 42. С. 380.
135. Шибаева Р. П., Лобковская Р. М., Ягубский Э. Б., Костюченко Е. Э.//Кристаллография. 1986. Т. 31. С. 455.
136. Каминский В. Ф., Лаухин В. Н., Мержанов В. А. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 2. С. 342.
137. Тахиров Т. Г., Красочка О. Н., Дьяченко О. А. и др.//Хим. физика. 1988. Т. 7. № 2. С. 151.
138. Нагапетян С. С., Аракелова Э. Р., Белоусова Л. В. и др.//Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33. С. 160.
139. Kato R., Kobayashi H., Kobayashi A., Sasaki Y.//Chem. Lett. 1985. P. 131.
140. Ягубский Э. Б., Ухин Л. Ю., Шкловер В. Е. и др.//Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. С. 115.
141. Алдошина М. З., Атовмян Л. О., Гольденберг Л. М. и др.//Там же. 1986. Т. 289. С. 1140.
142. Шибаева Р. П., Лобковская Р. М., Каминский В. Ф. и др.//Кристаллография. 1986. Т. 31. С. 920.
143. Колодяжный О. И., Шевченко И. В., Кухарь В. П. и др.//Журн. орг. химии. 1983. Т. 53. С. 1233.
144. Liltke W., Druck U.//Angew. Chem. 1979. B. 91. S. 434.
145. Алдошин С. М., Холманский А. С., Атовмян Л. О.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 576.
146. Бирюков Б. П., Унковский Б. В.//Кристаллохимия. 1974. Т. 9. С. 110; 1976. Т. 11. С. 132 (Итоги науки и техники).
147. Компан О. Е., Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т. и др.//Журн. орг. химии. 1985. Т. 21. С. 2032.
148. Бельский В. К., Звиедре И. И., Беляков С. В. и др.//Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1985. С. 246.
149. Захаров Л. Н., Домрачев Г. А., Стручков Ю. Т.//Журн. структур. химии. 1983. Т. 24. № 3. С. 75.
150. Schrock R. R.//Accounts Chem. Res. 1979. V. 12. P. 98.
151. Грин М. Металлоорганические соединения переходных металлов. М.: Мир, 1972. 175 с.
152. Бочвар Д. А., Гамбарян Н. П., Эпштейн Л. М.//Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 1316.
153. Воронцова Л. Г., Декаприлевич М. О., Чижов О. С.//Биоорг. химия. 1986. Т. 12. № 2. С. 257.
154. Воронцова Л. Г., Декаприлевич М. О., Чижов О. С.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 3. С. 604; 1985. № 7. С. 1563.
155. Декаприлевич М. О., Воронцова Л. Г., Чижов О. С.//Там же. 1986. № 1. С. 72.
156. Чернега А. И., Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т. и др.//Там же. 1987. № 6. С. 1304.
157. Tolman C. A.//Chem. Revs. 1977. V. 77. P. 313.
158. Rosenfield R. E., Parthasarathy R., Dunitz J. D.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 4860.
159. Асланов Л. А., Ионов В. М., Андрианов В. И. и др.//Химия гетероцикл. соединений. 1977. С. 1628.
160. Фурманова Н. Г., Компан О. Е.//Проблемы кристаллохимии/Под ред. М. А. По-рай-Кошица. М.: Наука, 1985. С. 122.
161. Фурманова Н. Г., Олехнович Л. П., Минкин В. И. и др.//Журн. орг. химии. 1982. Т. 18. С. 474.
162. Фурманова Н. Г., Стручков Ю. Т., Компан О. Е. и др.//Журн. структур. химии. 1980. Т. 21. № 2. С. 83.
163. Ситкина Л. М., Дубоносов А. Д., Брень В. А.//Журн. орг. химии. 1987. Т. 23. С. 803.
164. Taft R. W.//Steric effects in organic chemistry. N. Y.: Wiley, 1956. P. 556.
165. Charton M.//J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 615.
166. Charton M.//Progr. Phys. Org. Chem. 1973. V. 10. P. 81.
167. Charton M.//J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 1552.
168. Касухин Л. Ф., Кухарь В. П.//Журн. орг. химии. 1986. Т. 56. С. 970.
169. Charton M.//J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 3531.
170. Евдокимов В. Б.//Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 2702.
171. Scheffer J. R.//Accounts Chem. Res. 1980. V. 13. P. 283.
172. Шкловер В. Е., Бокий Н. Г., Стручков Ю. Т.//Успехи химии. 1977. Т. 46. С. 1368.
173. Зеленцов С. В., Олейник А. В., Карякина Л. Н.//Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. С. 339.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова