

УДК 548.737:541.632

**ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАР.
I. АНАЛИЗ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ АРХИТЕКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ
ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ ЕНАМИНОИМИНОВ И ЕНАМИНОКЕТОНОВ
РЯДА ИНДАНА**

© 2010 Т.В. Рыбалова*, Ю.В. Гатилов

Учреждение Российской академии наук Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

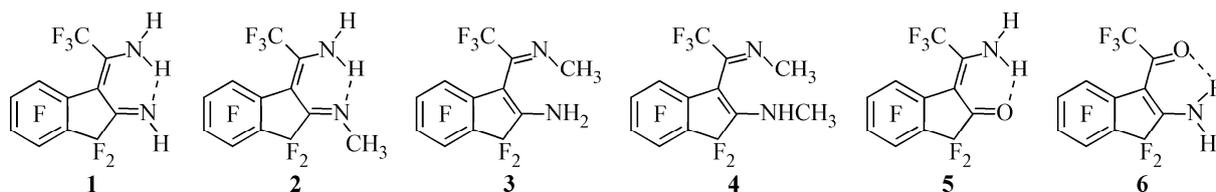
Статья поступила 8 июля 2009 г.

Рассчитанные методом DFT (PBE/3z) по экспериментальным кристаллическим координатам атомов энергии взаимодействия молекулярных пар (МП) используются для анализа упаковки кристаллов соединений **1—6**. Дополняя визуально-геометрический подход программ PLATON и MERCURY, энергии взаимодействия МП позволяют более полно и структурированно описывать архитектуру кристалла, более надежно выделять супрамолекулярные мотивы и устанавливать их иерархию.

Ключевые слова: упаковка кристалла, квантово-химические расчеты, водородные связи N—H...O и N—H...N, межмолекулярные взаимодействия π ... π , F... π , O... π , N... π , F...H и F...F, полифторароматические соединения.

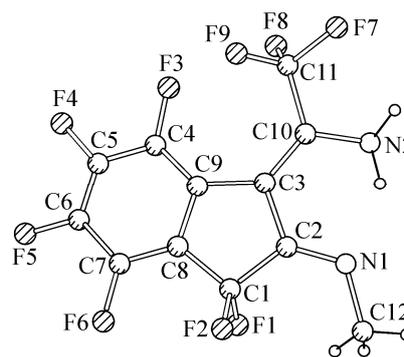
Основным инструментом, используемым при описании кристаллической структуры, являются такие программы как PLATON и MERCURY, основанные на геометрических критериях, например, ван-дер-ваальсовых радиусах взаимодействующих атомов. Однако в случае сложных органических соединений с различными функциональными группами, участвующими в межмолекулярных взаимодействиях, такой подход недостаточен для установления иерархии супрамолекулярных мотивов в рамках одного кристалла. В работе [1] нами был изложен подход, основанный на расчете энергии взаимодействия всех типов молекулярных пар (МП) ближайших соседей в кристалле. Переходя к терминологии супрамолекулярной химии [2], где молекулы аналогичны атомам в препаративной химии, а межмолекулярные взаимодействия — супрамолекулярным связям, энергию взаимодействия МП в рамках такой терминологии можно назвать энергией супрамолекулярной связи.

Применение энергетических критериев к анализу упаковки кристалла будет продемонстрировано на примере соединений **1—6**, результаты рентгеноструктурного исследования которых были опубликованы в работах [3, 4].



* E-mail: rybalova@nioch.nsc.ru

Рис. 1. Нумерация атомов (соединение **2**, содержащее метильную группу). В соединениях **1**, **3**—**6** нумерация аналогична



МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Расчеты проведены по программе PRIRODA [5] (методом DFT, функционал PBE в базисном наборе 3z) по экспериментальным кристаллическим координатам атомов, кроме атомов водорода. В связи с особенностями определения положения атомов водорода методом PCA, их координаты были скорректированы путем нормализации длины связи с тяжелым атомом [6] до значений, полученных в газофазных расчетах.

Каждой молекулярной паре соотнесены соответствующие укороченные межмолекулярные контакты, параметры которых приведены в таблицах. Необходимо отметить, что, кроме классических водородных связей N—H...N и N—H...O, нами рассматривались слабые водородные связи, такие как N—H...F и C—H...F, для которых расстояния H...F допускаются несколько выше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, равной 2,56 Å [7], а углы D—H...F могут быть в интервале 90—150°, так как они обусловлены преимущественно взаимодействиями электростатической природы [8]. Для описания взаимодействий C—F...π, часто встречающихся в кристаллах этих соединений, в литературе существуют разные системы геометрических параметров [9, 10]; мы использовали предложенную в работе Прасаны и сотрудников [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выделенная по геометрическим критериям при анализе кристаллической структуры соединения **1** [3] димерная пара с укороченным межмолекулярным контактом F1...F3 имеет самую большую энергию взаимодействия (МП **1**, табл. 1) среди всех пар. Несмотря на то что контакт F2...F4 не является укороченным [7] и поэтому не рассматривался в работе [3], энергия взаимодействия МП **2** (рис. 1) достаточно велика, и это является также аргументом для использования энергетических критериев. Два вышеописанных взаимодействия определяют молекулярный слой, параллельный плоскости (a+c)b (рис. 2, a), другие взаимодействия в слое более слабые (МП **3**, табл. 1). Межслоевые взаимодействия в кристалле соединения **1** соответствуют МП **4** и **5** с более низкой, чем для МП **1** и **2**, энергией взаимодействия, однако, поскольку энер-

Т а б л и ц а 1

Энергия взаимодействия молекулярных пар в кристаллах соединения **1**^a

МП	-E	Контакт	Геометрические параметры		
Внутрислоевые					
1	2,6	F1...F3	—	2,837(4)	—
2	2,1	F2...F4	—	2,939(4)	—
3	1,1	N2—H...F4 ^b	0,80(5)/1,05	2,73(7)/2,605	119(6)
		N1—H...F5	0,84(6)/1,05	2,80(6)/2,493	111(6)
Межслоевые					
4	1,9	N1—H...F7	0,84(6)/1,05	2,83(6)/2,602	144(6)
5	1,5	N2—H...F9	0,80(5)/1,05	2,75(6)/2,560	119(5)

^a Здесь и далее расстояния в Å, углы в градусах, энергия в ккал/моль.

^b Во всех таблицах для водородных связей приводятся расстояния D—H и H...A по данным PCA/нормализованные для квантово-химических расчетов, и углы D—H...A, где D — донор, A — акцептор водорода.

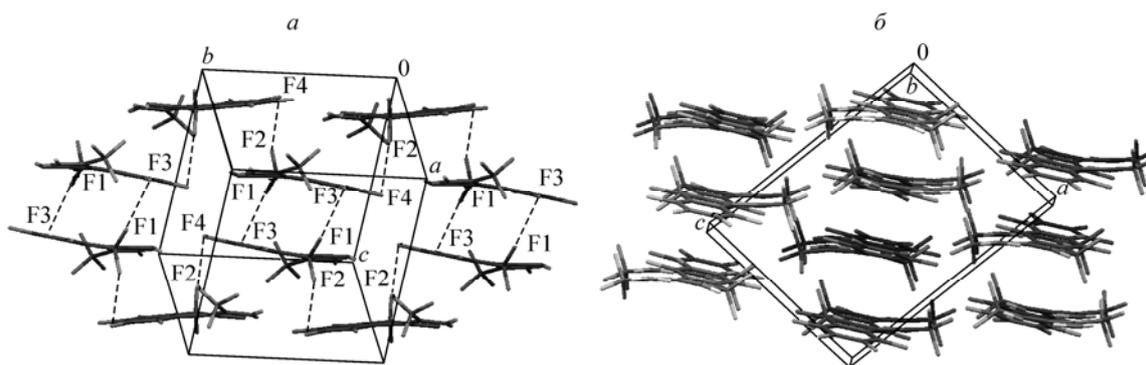


Рис. 2. Молекулярный слой в кристалле соединения **1** (а), слои молекул в кристалле соединения **1** (б), вид вдоль оси *b*

Т а б л и ц а 2

Энергия взаимодействия молекулярных пар в кристаллах соединения **2**

МП	$-E$	Контакт	Геометрические параметры		
Внутрислоевые					
1	1,7	F2...F4	—	2,864(3)	—
2	1,4	N2—H...F4	0,92(4)/1,05	2,78(4)/2,633	126(4)
		N2—H...F5	0,88(4)/1,05	2,48(4)/2,338	133(4)
3	1,4	C12—H...F3	0,96/1,095	2,61/2,530	126
		C2...F4	—	3,100(4)	—
Межслоевые					
4	1,1	F4...F7	—	2,992	—
5	0,8	F1...F6	—	3,078	—
6	0,7	C12—H...F9	0,96/1,095	2,76/2,670	129

гии пар **2** и **4** различаются незначительно, упаковку димерных пар можно рассматривать скорее как 3D-архитектуру, образованную трехмерной сеткой взаимодействий.

Из анализа данных табл. 2 следует, что замена водорода при атоме N1 на метильную группу приводит к частичному изменению набора внутрислоевых взаимодействий в кристалле соединения **2** (см. табл. 2, МП 1—3) по сравнению с соединением **1** и снижению в целом энергии взаимодействия МП. Расположение молекул в слое несколько иное, и слои более четко разграничены (рис. 3), но в целом архитектура кристаллов близка. Отметим, что описанные в работе

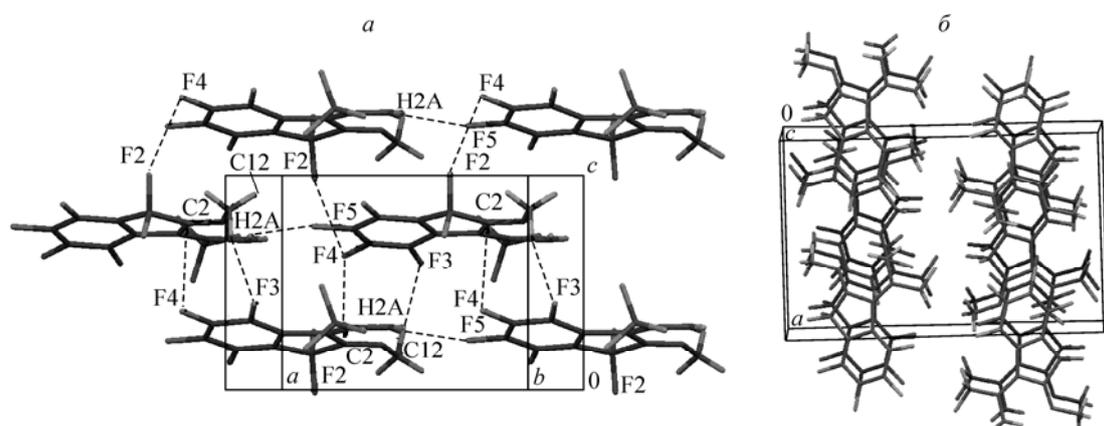
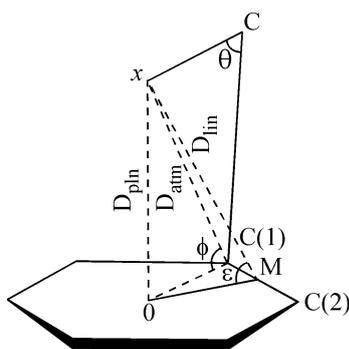


Рис. 3. Молекулярный слой, параллельный плоскости *ac* (а) и упаковка слоев в кристалле соединения **2** — проекция вдоль *c* (б)

Т а б л и ц а 3

Энергия взаимодействия молекулярных пар в кристаллах соединения 3

МП	$-E$	Контакт	Геометрические параметры		
В цепочке					
1	5,1	N1—H...N2	0,81(3)/1,02	2,38(3)/2,158	149(4)
		N1—H...F9	0,81(3)/1,02	2,52(5)/2,515	125(4)
		F8...F9	—	2,937(4)	—
2	1,5	N1—H...F4	0,85(4)/1,02	2,64(4)/2,532	159(4)
		F2...F4	—	2,781(3)	—
Межцепочечные					
3	2,1	C1—F1... π (C4÷C9) ^a	2,916	86	15
		C12—H...F1	0,90(4)/1,095	2,68(3)/2,598	138(4)
4	1,1	C12—H...F6	1,09(4)/1,095	2,54(4)/2,603	146(4)
5	1,8	F5...F7	—	3,123(3)	—
6	0,7	F2...F2	—	2,944(3)	—



^a Для X... π -взаимодействий приводится расстояние D_{plin} или D_{atm} , и углы ω (либо ϕ , табл. 5, МП 6) и θ [10], удовлетворяющие одному из следующих условий (I—III) в зависимости от положения проекции атома X на плоскость цикла:

I — $90^\circ < \omega < 90^\circ$, $\theta < 60^\circ$, $D_{\text{plin}} < D_{\text{max}}$;

II — $130^\circ < \omega < 130^\circ$, $\theta < 60^\circ$, $D_{\text{plin}} < D_{\text{atm}} < D_{\text{max}}$;

III — $50^\circ < \phi < 90^\circ$, $\theta < 60^\circ$, $D_{\text{atm}} < D_{\text{max}}$,

где $D_{\text{max}} = (R_{\text{VDW}}^{\text{C}} + R_{\text{VDW}}^{\text{X}}) \times 1,05$ [10, 11].

[3] цепочки, образованные за счет межмолекулярных контактов N2—H...F5, соответствуют МП 2, энергия взаимодействия которой не является максимальной.

Таким образом, выделение димерных пар в кристаллах соединения 1 и цепочек в кристаллах соединения 2, основанное на геометрическом подходе, не достаточно точно и полно описы-

Т а б л и ц а 4

Энергия взаимодействия молекулярных пар в кристаллах соединения 4

МП	$-E$	Контакт	Геометрические параметры		
В цепочке					
1	8,6	N1—H...N2	0,85(3)/1,02	2,20(2)/2,024	164(2)
		C12—H...F1	1,01(4)/1,095	2,53(4)/2,500	141(3)
		N1—H...F7	0,85(3)/1,02	2,72(3)/2,630	125(3)
		C13—H...F1	0,93(4)/1,095	2,76(4)/2,568	127(3)
В слое					
2	1,4	C1—F1... π (C4÷C9)	2,972(4)	105	36
Межслоевые					
3	1,0	C13—H...F5	0,88(5)/1,095	2,58(5)/2,355	144(3)

Т а б л и ц а 5

Энергия взаимодействия молекулярных пар в кристаллах соединения 5

МП	$-E$	Контакт	Геометрические параметры		
В цепочке					
1	5,8	N1—H...O1A	0,83(5)/1,02	2,13(4)/1,928	158(4)
		N1—H...F1A	0,87(3)/1,02	2,75(4)/2,621	111(4)
2	4,0	N1A—H...O1	0,85(3)/1,02	2,13(3)/2,026	151(3)
		N1A—H...F1	0,83(4)/1,02	2,55(3)/2,391	123(4)
3	1,3	F6...F8	—	2,849(2)	—
Внутрислоевые					
4	3,1	C4A—F3A... π (C4 \div C9)	3,115(3)	113	40
		C11A—F7A... π (C4 \div C9)	3,075	73	35
5	1,5	C11A—F8A... π (C4 \div C9)	3,202	71	44
6	1,1	C7A—F6A... π (C4 \div C9)	3,162(3)	81	48
Межслоевые					
7	1,0	C6—F5... π (C4A \div C9A)	2,992(3)	119	33
8	1,1	C5A—F4A... π (C4A \div C9A)	3,141(3)	68	51

вает кристаллическую структуру этих соединений и не позволяет детально проанализировать схожесть и различия в архитектуре кристаллов этих соединений.

В кристаллах соединений **3—6** молекулярные пары с наибольшей энергией взаимодействия (для соединений **3** и **4** МП **1** в табл. 3, 4 и для соединений **5** и **6** МП **1** и **2** в табл. 5, 6) соответствуют цепочкам, образованным посредством межмолекулярных водородных связей, что ожидаемо и согласуется с выводами работ [3, 4]. Однако способы укладки цепочек и межцепочечные взаимодействия в кристаллах этих соединений различны.

В кристалле соединения **3** визуально (рис. 4, а) видны параллельные слои цепочек, попарно связанные С—Н...F- и С—F... π -взаимодействиями (см. табл. 3, МП **3**, **4**). Причем между молекулами соседних цепочек в этих слоях нет укороченных контактов, энергия взаимодействия

Т а б л и ц а 6

Энергия взаимодействия молекулярных пар в кристаллах соединения 6

МП	$-E$	Контакт	Геометрические параметры		
В цепочке					
1	7,9	N1—H...O1A	1,06(6)/1,05	1,89(6)/1,920	166(5)
		N1A—H...F2	0,94(6)/1,05	2,45(6)/2,243	129(4)
2	8,1	N1A—H...O1	0,67(6)/1,05	2,25(5)/1,879	172(6)
		N1—H...F2A	0,84(6)/1,05	2,54(5)/2,243	139(4)
3	0,4	F2...F7	—	2,856(4)	—
4	0,4	F2A...F7A	—	2,833(4)	—
Между цепочками					
5	1,9	F1A...C10A	—	2,986(5)	—
6	1,3	F6A...F2	—	2,872(5)	—
В паркетe					
7	1,4	C11A—F9A... π (C4 \div C9)	3,009	81	32
8	0,9	C5—F4... π (C4A \div C9A)	3,130(5)	101	22

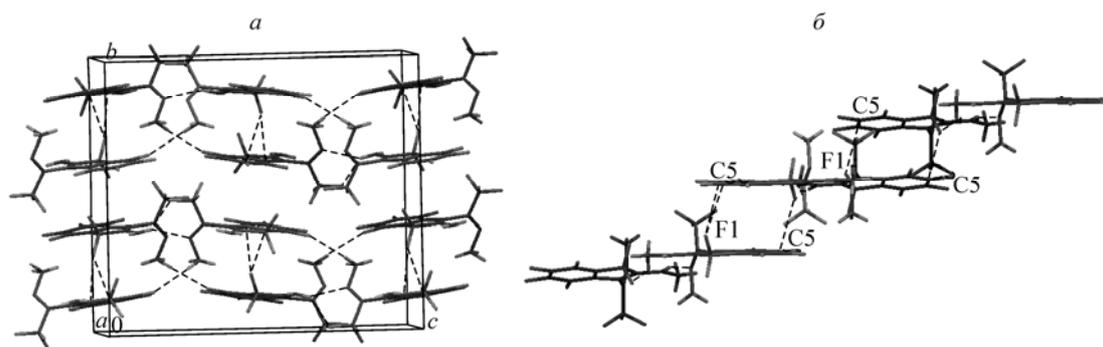


Рис. 4. Слои цепочек, параллельные плоскости ac (a) в кристалле соединения **3** (вид вдоль оси a) и стопки цепочек (b) в кристалле соединения **4**

молекулярных пар минимальна и равна 0,3 ккал/моль. Однако МП **5** и **6** из соседних слоев, не образующих укороченных контактов, имеют достаточно большую энергию взаимодействия (особенно МП **5**), и в данном случае мы наблюдаем скорее каркасную 3D, чем слоистую 2D архитектуру. Отметим, что данное заключение нельзя сделать ни на основе визуальной картины (см. рис. 3, a), ни на основе укороченных межмолекулярных контактов. В работе [3] при анализе упаковки кристаллов соединения **3** и **4** описывались лишь молекулярные цепочки, образованные наиболее сильными межмолекулярными взаимодействиями в данных кристаллах — водородными связями N—H...N.

В кристалле соединения **4** цепочки уложены в слои со сдвигом (см. рис. 4, b), образованные C—F... π -взаимодействием (МП **2**). Между слоями наблюдаются C—H...F-взаимодействия (МП **3**). В данном случае выделение слоев обосновано более высокой энергией взаимодействия в МП **2** (см. табл. 4). Выделенные в работе [4] в кристаллах соединения **5** слои цепочек, параллельные плоскости ac , соответствуют МП **7** и **8** (см. табл. 5). Однако наши расчеты показали, что C—F... π -взаимодействия в МП **4** в сумме более выгодны и цепочки образуют слои, параллельные плоскости $(a+c)b$ (см. рис. 5, a). Взаимодействия в МП **5** и **6** дополнительно стабилизируют слой, взаимодействия же C—F... π в МП **7** и **8** являются межслоевыми.

Таким образом, основываясь на оценке энергетической выгодности C—F... π -взаимодействий, было уточнено описание упаковки водородно-связанных цепочек в кристалле енаминокетона **5**.

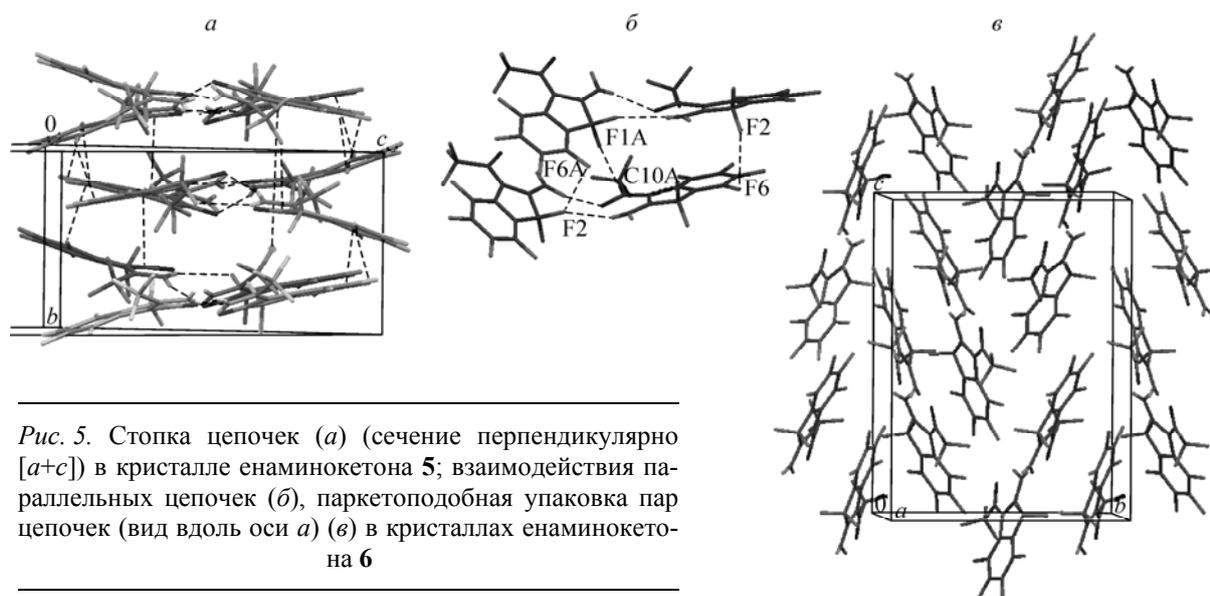


Рис. 5. Стопка цепочек (a) (сечение перпендикулярно $[a+c]$) в кристалле енаминокетона **5**; взаимодействия параллельных цепочек (b), паркетоподобная упаковка пар цепочек (вид вдоль оси a) (c) в кристаллах енаминокетона **6**

Описание кристаллической структуры соединения **6** в работе [4] полностью соответствует рассчитанным значениям энергий взаимодействия МП (см. табл. 6), причем, примечателен тот факт, что объединенным попарно параллельным цепочкам (см. рис. 5, б) соответствуют МП **5** и **6** с более высокой энергией взаимодействия, чем для МП **7** и **8**, соответствующих взаимодействиям этих пар цепочек в паркетe (см. рис. 5, в).

Таким образом, геометрические критерии часто недостаточны для ранжирования межмолекулярных взаимодействий по силе и анализа их влияния на кристаллическую упаковку. Полученные нами в дополнение к ним энергии взаимодействия молекулярных пар в кристалле позволяют более детально и структурированно описывать его архитектуру, более надежно выделять супрамолекулярные мотивы и устанавливать их иерархию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 09-03-00361).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыбалова Т.В., Багрянская И.Ю. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 4. – С. 774 – 786.
2. Desiraju G. R. // Chem. Commun. – 1997. – P. 1475 – 1482.
3. Карпов В.М., Платонов В.Е., Рыбалова Т.В., Гатилов Ю.В. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 3. – С. 532 – 539.
4. Рыбалова Т.В., Карпов В.М., Гатилов Ю.В., Шакиров М.М. // Там же. – 2008. – **49**, № 3. – С. 520 – 527.
5. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. – 1997. – **281**. – P. 151 – 156.
6. Steiner Th. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2002. – **41**. – P. 48 – 76.
7. Rowland R.S., Taylor R. // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**. – P. 7384 – 7391.
8. Студ Дж.В., Этвуд Дж. Л. Супрамолекулярная химия. 1. – М.: ИКЦ "Академкнига", 2007. – С. 52.
9. Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Maksimov A.M. et al. // J. Fluorine Chem. – 2005. – **126**. – P. 1281 – 1287.
10. Prasana M.D., Guru Row T.N. // Cryst. Eng. – 2000. – **3**. – P. 135 – 154.
11. Suezawa H., Yoshida T., Hirota M. et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 2001. – P. 2053 – 2054.