

УДК 547.539.1:548.737

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ АРХИТЕКТУРА КРИСТАЛЛОВ
2-АМИНО-1,1,4,5,6,7-ГЕКСАФТОРИНДЕН-3-КАРБОНИТРИЛА,
ЕГО КОМПЛЕКСА И ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ КОМПЛЕКСА
2-АМИНО-1,1,4,5,6,7-ГЕКСАФТОР-3-ТРИФТОРАЦЕТИЛИНДЕНА С ДИОКСАНОМ**

Т.В. Рыбалова^{1,2}, Ю.В. Гатилов^{1,2}, В.М. Карпов¹

¹Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: gatilov@nioch.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, Россия

Статья поступила 25 февраля 2014 г.

Методом РСА определена молекулярная и кристаллическая структура 2-амино-1,1,4,5,6,7-гексафторинден-3-карбонитрила, его комплекса и двух полиморфных модификаций комплекса 2-амино-1,1,4,5,6,7-гексафтор-3-трифторацетилиндена с 1,4-диоксаном. Проведен анализ супрамолекулярной архитектуры кристаллов на основании рассчитанных методом DFT (M06-2X/TZV) энергий взаимодействия молекулярных пар с использованием экспериментальных кристаллических координат атомов.

Ключевые слова: полифторированные енаминитрилы, енаминокетоны, индан, инден, комплексы, структура, рентгеноструктурный анализ, полиморфные модификации, супрамолекулярный синтон, квантово-химические расчеты.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее методом РСА нами изучена молекулярная и кристаллическая структура полифторированных енаминокетонов **1**, **2** [1], енаминоимина **3** (схема 1) и его N-метил- и N,N'-диметилпроизводных [2], а также комплексов соединения **1** с пиридином [1], **2** — с 1,4-диоксаном [1], соединения **3** — с 1,4-диоксаном, пирaziном и пиридином [3]. Было проведено температурное исследование кристаллического комплекса соединения **3** с 1,4-диоксаном [4], установившее наличие таутомерного равновесия $\mathbf{3} \rightleftharpoons \mathbf{3a}$ в кристалле (см. схему 1) [3, 4]. Кроме того, методом DFT рассчитаны энергии взаимодействия молекулярных пар и проведен анализ супрамолекулярной архитектуры кристаллов енаминокетонов **1**, **2**, енаминоимина **3**, его N-метил- и N,N'-диметилпроизводных, а также комплексов соединений **2**, **3** с диоксаном и **1**, **3** — с пиридином [5, 6]. Анализ супрамолекулярной архитектуры кристаллов енаминоиминов и енаминокетонов и их комплексов с растворителями на основе энергии взаимодействия пар молекул ближайших соседей с использованием кристаллических координат [5, 6] показал, что энергия взаимодействия молекулярных пар ($E_{мп}$), определяющих супрамолекулярный мотив, меняется скачкообразно, убывая при увеличении мерности мотива. Кроме того, в супрамолекулярном

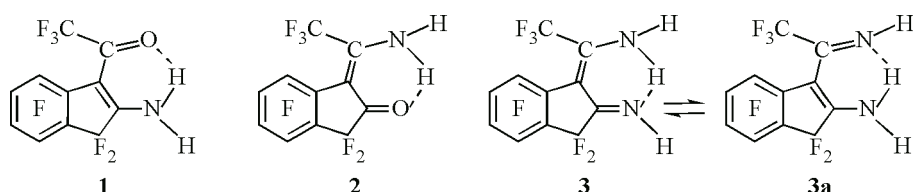
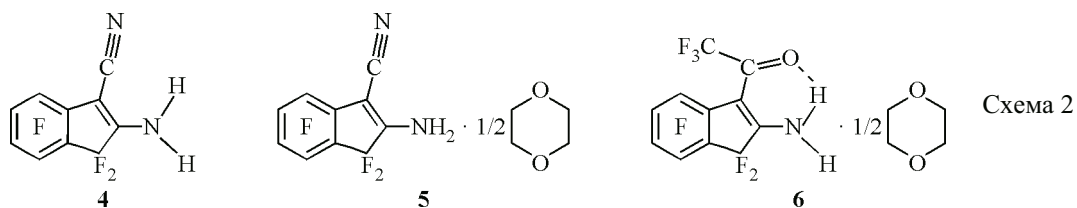


Схема 1

мотиве можно выделить молекулярные пары с меньшей $E_{МП}$, дополнительно стабилизирующие его. Мотивы меньшей мерности могут упаковываться в мотивы большей мерности. Так, 0D мотивы (димеры, супермолекулы) могут образовывать 1D мотивы (цепочки (ленты), стопки), 2D мотивы (слои) и 3D мотивы (каркасы). Цепочки (ленты) и стопки в свою очередь упаковываются в слои либо трехмерные каркасы. Наименьшие энергии взаимодействия МП — межслоевые и между молекулами и мотивами, образующими каркасные структуры.



В соединениях **1**—**3** из-за близкого расположения не связанных между собой атомов N, N (**3**) и N, O (**1**, **2**) наблюдается внутримолекулярная водородная связь (ВМВС), что отражается на кристаллической структуре этих соединений. Представляло интерес изучить кристаллическую структуру 2-амино-1,1,4,5,6,7-гексафторинден-3-карбонитрила (**4**) (схема 2) и его комплексы с диоксаном, поскольку в соединении **4** ВМВС невозможна из-за пространственной удаленности атомов азота друг от друга, и это может повлиять на супрамолекулярную архитектуру их кристаллов по сравнению с соединениями **1**, **2**, **3a** и соответствующими комплексами.

В данной работе получены кристаллический комплекс **5**, в который входит соединение **4** и 1,4-диоксан, и две полиморфные модификации комплекса **6**, включающего в себя енаминокетон **1** и 1,4-диоксан (см. схему 2). Исследованы особенности молекулярной структуры соединения **4**, комплексов **5**, **6** и на основании рассчитанной методом DFT энергии взаимодействия молекулярных пар изучена их супрамолекулярная архитектура.

Следует отметить, что в Кембриджской базе структурных данных (КБСД) [7] отсутствует информация о кристаллической структуре енаминонитрилов ряда индена, не говоря уже о полифторированных аналогах. При этом известно всего четыре случая исследования соединений, содержащих группы NH_2 и CN у двойной связи циклопентадиенового фрагмента енаминонитрила [8—11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические расчеты. Для более корректного учета дисперсионной составляющей энергии межмолекулярного взаимодействия методом DFT в данной работе мы использовали гибридный функционал M06-2X/TZV [12] (программа GAMESS [13]), пригодность которого для наших целей была показана в работе Шишкина и сотрудников [14]. Точечные расчеты энергии выполнены с использованием кристаллических координат неводородных атомов. Координаты атомов водорода пересчитывались для значений длин связей N—H и C—H 1,02 и 1,09 Å с сохранением значений валентных углов при атомах N и C. Рассматривались молекулярные пары, образованные каждой молекулой независимой части ячейки с ее соседями из первой координационной сферы, генерируемые программой MERCURY [15] согласно работе [16]: хотя бы один межатомный контакт этих молекул меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов плюс $\delta \leq 1$ Å, при условии, что разрыв в значениях двух ближайших δ не превосходит 0,6 Å при одинаковом координационном числе. В случае комплексов с диоксаном рассматривались первая координационная сфера как молекул соединений **1** и **4**, так и диоксана, которые, естественно, имеют значительные пересечения. Полуэмпирические PM6 расчеты выполнены по программе MOPAC2009 [17].

Получение монокристаллов соединения 4 и комплексов 5, 6. Монокристаллы соединения **4** получали при медленном испарении растворителей при комнатной температуре из раствора соединения **4** [18] в смеси хлористый метилен—гексан.

Кристаллографические данные и параметры эксперимента

Параметр	4	5	6а	6б
Брутто-формула	C ₁₀ H ₂ F ₆ N ₂	C ₁₀ H ₂ F ₆ N ₂ +0,5(C ₄ H ₈ O ₂)	C ₁₁ H ₂ F ₉ NO+0,5(C ₄ H ₈ O ₂)	C ₁₁ H ₂ F ₉ NO+0,5(C ₄ H ₈ O ₂)
Формульная масса	264,14	308,19	379,19	379,19
Температура эксперим., К	296(2)	200(2)	253(2)	299(2)
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. гр., Z	P2 ₁ /c, 4	P-1, 2	P-1, 2	P-1, 4
Параметры ячейки a, b, c, Å;	14,0745(15), 5,4086(8), 13,5767(14);	6,7305(6), 8,7466(7), 11,357(1);	6,7999(17), 9,335(4), 11,694(4);	8,8029(3), 13,0723(5), 13,6106(5);
α, β, γ, град.	90, 113,204(8), 90	82,462(3), 76,334(3), 68,235(3)	103,196(9), 91,992(9), 95,90(1)	99,675(2), 106,142(2), 102,786(2)
V, Å ³	949,9(2)	602,61(9)	717,6(4)	1422,43(9)
d _{выч} , г/см ³	1,847	1,698	1,755	1,771
μ, мм ⁻¹	0,196	0,173	0,195	0,197
Диапазон θ, град.	3,0—27,0	1,9—28,3	1,8—28,1	1,6—28,2
Трансмиссия	0,9481—0,9882	0,9088—0,9703	0,6204—0,7466	0,7042—0,8621
Измер. / независ. рефлексов [R _{int}]	2160 / 2068 [0,0162]	9676 / 2913 [0,0236]	11878 / 3468 [0,0379]	10381 / 6773 [0,0433]
R ₁ , wR ₂ по I > 2σ(I)	0,0402, 0,1073	0,0338, 0,0929	0,0394, 0,1144	0,0459, 0,1317
R ₁ , wR ₂ по всем I	0,0526, 0,1192	0,0461, 0,1090	0,0486, 0,1264	0,0982, 0,1693
GOOF	1,051	1,043	1,077	0,997

Комплекс 5. 0,05 г соединения **4** и 0,02 г 1,4-диоксана растворяли в смеси CH₂Cl₂—CCl₄ и при медленном испарении растворителей при комнатной температуре получали кристаллы комплекса **5**.

Комплекс 6. Монокристаллы комплекса **6** получали при медленном испарении CCl₄ из раствора в нем 0,04 г соединения **1** [1] и 0,02 г 1,4-диоксана при температуре 15—16 °С.

Рентгеноструктурный анализ. Рентгеноструктурное исследование соединения **4** провели на дифрактометре Bruker P4 (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, θ/2θ-сканирование), комплексов **5** и **6** — на дифрактометре Bruker Карра APEX II (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор). Ввели поправку на поглощение по огранке кристалла для соединения **4** и по программе SADABS для комплексов **5** и **6**. Структуры **4—6** расшифровали прямым методом по программе SHELXS-97 и уточнили методом наименьших квадратов в анизотропно-изотропном (для атомов H) приближении по программе SHELXL-97. Положения атомов водорода взяли из разностного синтеза, кроме атомов водорода в диоксане, положения которых были рассчитаны геометрически и пересчитывались согласованно с положением атомов углерода, к которым они присоединены (модель наездника). Кристаллографические данные соединений **4—6** и параметры рентгенодифракционных экспериментов приведены в табл. 1. Координаты и геометрические параметры структур депонированы в Кембриджскую базу структурных данных, депозиционные номера CCDC 985026-985029. Данные доступны бесплатно по запросу через сайт www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РСА, в кристаллах соединения **4** и в его сокристаллах с диоксаном **5** бициклический остов C1÷C9 молекул карбонитрила (рис. 1) плоский в пределах ±0,040(2) и ±0,024(1) Å соответственно, длины связей близки друг к другу и к среднестатистическим данным [19].

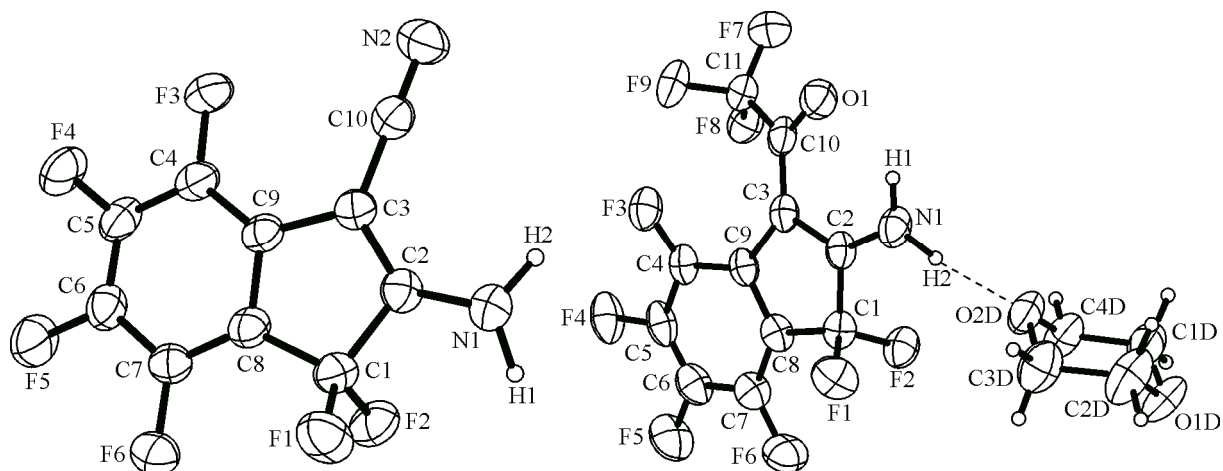


Рис. 1. Строение молекул карбонитрила **4** и аминокетона **1** в комплексе **6**

При замене нитрильной группы на кетонную искажение остова C1÷C9 в полиморфных комплексах **6a** и **6b** увеличивается соответственно до $\pm 0,095(1)$ и $\pm 0,043(3)$, $\pm 0,075(2)$ Å (две независимые молекулы в **6b**). Угол между плоскостями остова и кетогруппы равен 29,5(2) в **6a**, 19,8(2), 24,3(1) в **6b** и 12,3, 19,1° в исходном соединении **1** [1]. Интересно отметить, что расчетное газофазное (DFT/M06-2X/TZV) значение этого угла в соединении **1** равно 23,4°. Длины связей в молекулах соединения **1** в кристаллах [1] и полиморфных сокристаллах с диоксаном **6a** и **6b** также практически одинаковы в пределах экспериментальной ошибки.

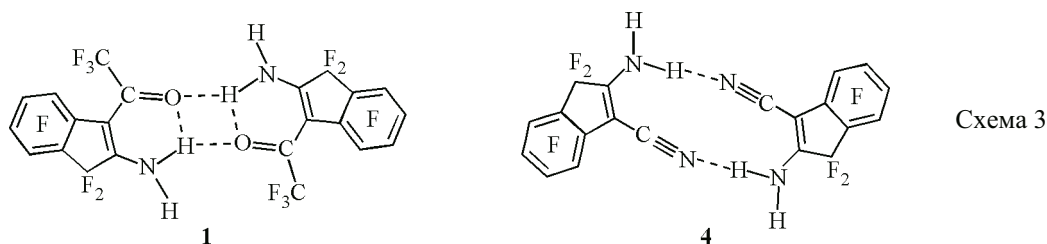


Схема 3

Общей чертой кристаллов **4—6** является взаимодействие пар молекул соединений **1** и **4** (схема 3) посредством водородных связей N—H...N≡C в **4**, **5** и бифуркатной N—H...O=C в **6a**, **6b**, параметры которых приведены в табл. 2. Энергия взаимодействия такой молекулярной пары ($E_{МП}$) в кристаллах **4** и **5** наибольшая и равна –19,3 и –20,1 ккал/моль, что позволяет выделить 0D мотив — димер карбонитрила. В сокристаллах енаминокетона **1** энергия взаимодействия таких пар равна –12,9 для полиморфа **6a**, и –5,5 и –13,0 ккал/моль для пар, образованных разными независимыми молекулами в полиморфной модификации **6b**. Ослабление в кристалле **6b** межмолекулярной водородной связи N1—H1...O1 в одной из пар сопровождается усилением внутримолекулярной водородной связи N1—H1...O1 (см. табл. 2). Отметим, что $E_{МП}$ (M06-2X) аналогичной пары в кристаллах комплекса енаминокетона **2** с диоксаном близка и равна –11,2 ккал/моль. Как видно, нитрильная группа является сильным акцептором водородной связи и может быть более эффективным инструментом в инженерии кристаллов.

Водородносвязанные димеры в кристалле **4** уложены в стопки со сдвигом, протяженные вдоль оси *b* (рис. 2). Интересно отметить, что в стопках связь C10≡N2 лежит над перфторированным ароматическим циклом C4÷C9 соседней молекулы, расстояния от атомов C10 и N2 до плоскости кольца 3,565 и 3,624, N2-центроид 3,771(2) Å. По всей вероятности, это свидетельствует о взаимодействии нитрильной группы с π-системой перфторированного цикла C4÷C9. В этой же молекулярной паре можно также выделить слабую водородную связь N1—H2...F1

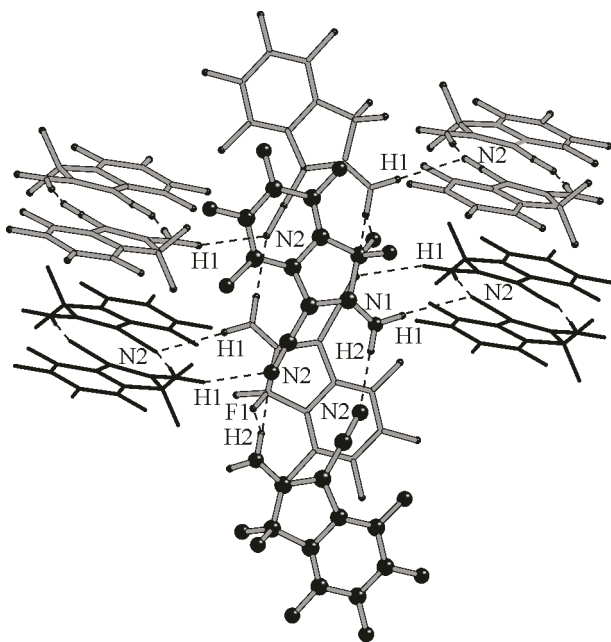


Рис. 2. Слой стопок димеров в кристалле соединения **4**

с параметрами N—H 0,91(3), H \cdots F 2,65(3), N \cdots F 3,002(2) Å, N—H \cdots F 104(3)°. $E_{\text{МП}}$ такой пары равна $-5,9$ ккал/моль. Кроме того, в стопке можно выделить также молекулярную пару с контактом F1...N2 3,164(2) Å и $E_{\text{МП}}$ $-1,8$ ккал/моль, дополнительно стабилизирующую стопку. Димеры соседних стопок развернуты относительно друг друга, угол между плоскостями C1 \div C9 молекул из соседних стопок равен 82°. Причем каждый димер связан с четырьмя димерами из соседних стопок более слабыми, нежели внутримолекулярными, водородными связями N1—H1 \cdots N2 (см. табл. 2) с $E_{\text{МП}}$ $-5,2$ ккал/моль, образуя слои, параллельные плоскости (b,c), поскольку данная энергия незначительно отличается от максимальной энергии взаимодействия МП в стопке. Более слабыми межстопочными взаимодействиями в слое являются сокращенные контакты [20] F3 \cdots F6 2,905(2) Å и F2 \cdots C5 3,070(2) Å в молекулярной паре с $E_{\text{МП}}$ $-1,7$ ккал/моль. Наиболее сильным межслоевым взаимодействием является взаимодействие C6—F5 \cdots π (C4 \div C9) с расстояниями F5 \cdots C7 3,004(2), F5 — центрoид 3,317(2) Å и с $E_{\text{МП}}$ $-2,3$ ккал/моль, тогда как сокращенный контакт F4 \cdots F5 2,867(2) Å является скорее вынужденным взаимодействием с $E_{\text{МП}}$ 0,1 ккал/моль.

Что касается комплексов **5** и **6a**, общей чертой супрамолекулярной архитектуры их кристаллов является образование молекулярных лент посредством водородных связей N—H \cdots O (рис. 3, 4, см. табл. 2) между молекулами соединений **4**, **1** и диоксана. Соответствующие энер-

Т а б л и ц а 2

Параметры водородных связей D—H \cdots A

Соединение	Связь D—H \cdots A	D—H, Å	H \cdots A, Å	D—H \cdots A, град.
4	N1—H2 \cdots N2	0,91(3)	2,12(3)	173(3)
	N1—H1 \cdots N2	0,94(3)	2,43(3)	163(2)
5	N1—H2 \cdots N2	0,91(2)	2,07(2)	179(2)
	N1—H1 \cdots O1	0,85(2)	2,11(2)	169(2)
6a	N1—H1 \cdots O1*	0,85(2)	2,17(2)	125(2)
	N1—H1 \cdots O1	0,85(2)	2,25(2)	141(2)
	N1—H2 \cdots O1D	0,90(2)	1,90(2)	167(2)
6b	N1A—H1A \cdots O1A*	0,72(3)	2,24(3)	126(3)
	N1A—H1A \cdots O1A	0,72(3)	2,41(3)	153(3)
	N1A—H2A \cdots O1D	0,89(3)	1,97(3)	173(3)
	N1—H1 \cdots O1*	0,88(4)	2,05(4)	130(3)
	N1—H1 \cdots O1	0,88(4)	2,58(4)	111(3)
	N1—H2 \cdots O2D	0,91(4)	1,87(4)	172(3)

* Внутримолекулярная водородная связь.

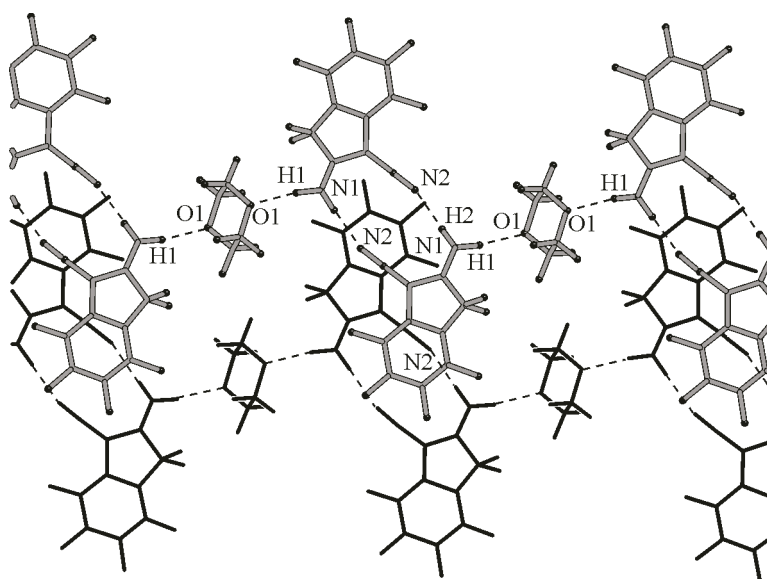


Рис. 3. Слой молекулярных лент в комплексе **5**

гии $E_{\text{МП}}$ равны $-11,1$ ккал/моль в **5**, $-12,9$ ккал/моль в **6a**. В КБСД имеется еще три примера образования димеров аминокarbonитрила, соединенных Н-связями с 1,4-диоксаном [21—23]. Ранее нами также наблюдались водородносвязанные ленты в кристалле комплекса аминокетона **2** с диоксаном [1] с соответствующей $E_{\text{МП}}$ $-10,9$ ккал/моль (M06-2X). Поскольку в кристаллах комплексов енаминокетонов **1** и **2** значения энергии взаимодействия в парах водородносвязанных молекул этих соединений и с молекулой диоксана близки, мы выделяем в обоих случаях 1D ленточный мотив.

В кристалле комплекса **5** ленты направлены вдоль b — c . Как и в исходном carbonитриле **4**, в кристалле **5** наблюдаются $\text{C}10\equiv\text{N}2\cdots\pi(\text{C}4\div\text{C}9)$ взаимодействия с расстояниями атомов C10

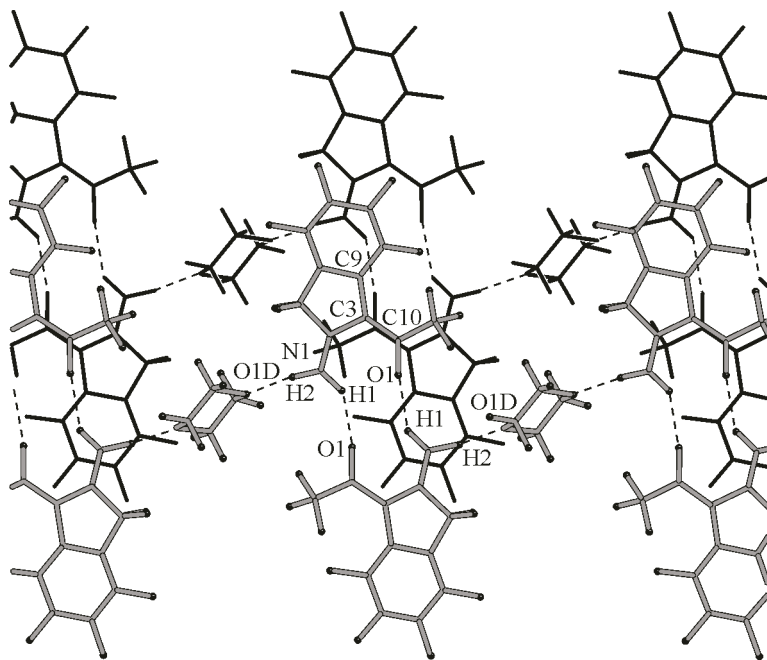


Рис. 4. Слой молекулярных лент в комплексе **6a**

и N2 до плоскости цикла 3,336 и N2 — центроид 3,556(2) Å и $E_{МП}$ –8,7 ккал/моль, связывающие ленты в слою параллельно ($a, b—c$). Отметим также, что в отличие от остальных исследованных нами кристаллов комплексов енаминов [1, 3, 6] молекулярные ленты носят ступенчатый характер из-за отличающейся ориентации молекулы диоксана. Также к внутрислоевым относятся взаимодействия пар молекул не имеющих сокращенных контактов — пара с контактом C3...F5 3,253(2), $E_{МП}$ –3,9 и пара с контактом F6...N3–C11D 2,76 Å, $E_{МП}$ –1,7 ккал/моль. Наиболее сильные межслоевые взаимодействия характеризуются сокращенными контактами: C5...O1D 3,184(2), $E_{МП}$ –3,9; F6...F6 2,800(1), $E_{МП}$ –2,8; F5...C12D 3,136(2) Å, $E_{МП}$ –1,3 ккал/моль.

В кристалле полиморфа **6a** водородносвязанные молекулярные ленты направлены вдоль оси c и уложены стопками, образуя слою параллельные (a, c), по-видимому, за счет взаимодействия π -систем фрагмента C9—C3—C10=O1 (расстояния C10...C3 3,525 и O1—C9 3,377 Å) и диполь-дипольного взаимодействия кетонных фрагментов соседних молекул. В такой молекулярной паре с $E_{МП}$ –10,8 ккал/моль сокращенных по Бонди [24] контактов нет, а контакт C3...C10 слегка сокращен по Роланду [20]. Дополнительно в стопках имеются взаимодействия со слегка сокращенным контактом F2...F5 2,763(2), $E_{МП}$ –2,0 и с контактом C2D—H...F6 2,70 Å, $E_{МП}$ –2,0 ккал/моль. Межслоевые взаимодействия характеризуются центросимметричными молекулярными парами: первая — с взаимодействием C11—F9... π (C4 \div C9) (расстояние F — центроид 3,637(2) Å, $E_{МП}$ –4,4 ккал/моль) и вторая — с укороченным контактом C5...F4 (3,083(3) Å, $E_{МП}$ –3,7 ккал/моль), характеризующим диполь-дипольное взаимодействие связей C5—F4.

Принадлежащие к одной пространственной группе (см. табл. 1), полиморфы **6a** и **6b** отличаются количеством молекул в независимой части ячейки, в полиморфе **6b** две молекулы енаминокетона **1** и одна молекула диоксана в независимой части ячейки ($Z = 4$). Рассчитанная нами поверхность Хиршфельда [25] молекул енаминокетона **1** в полиморфах **6a** и **6b**, спроецированная на плоскость (d_e, d_i) в интервале 0,4—3,0 Å (рис. 5), дает диаграммы (Hirshfeld fingerprint plots), характеризующие межмолекулярные взаимодействия этих молекул (см. рис. 5).

Диаграммы показывают идентичность коротких контактов N...O (область 1) и O...N (область 2) для молекул енаминокетона **1** в полиморфе **6a** и одной из независимых молекул (*A*) соединения **1** в полиморфе **6b**, и отсутствие области 2 коротких O...N контактов на диаграмме второй независимой молекулы, что обусловлено отсутствием сильной N—H...O связи между молекулами енаминокетона **1** этого сорта ($E_{МП}$ –5,5 ккал/моль, см. выше). В то же время энергии взаимодействия МП и параметры водородных связей для димеров молекулы *A* ($E_{МП}$ –13,0 ккал/моль) также близки к таковым для полиморфа **6a** ($E_{МП}$ –12,9 ккал/моль). Водородное связывание молекул енаминокетона **1** с молекулами диоксана в полиморфе **6b** такое же, как

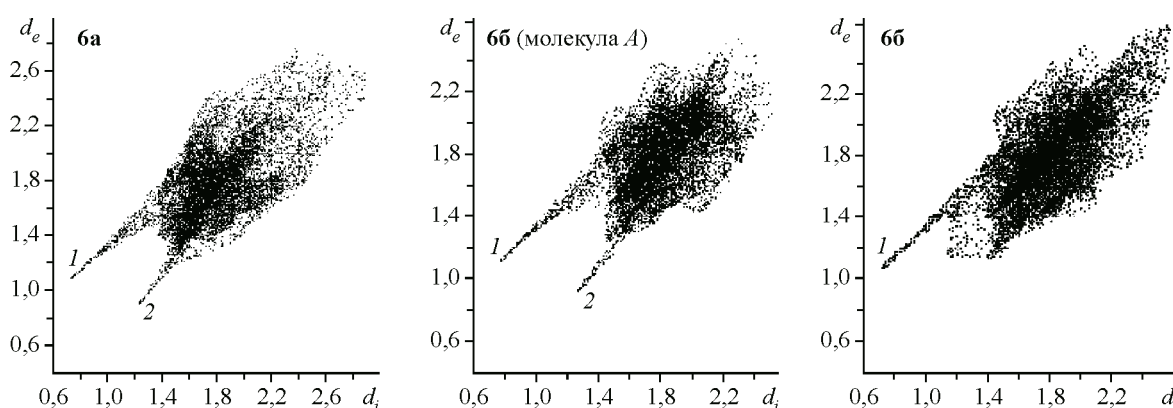


Рис. 5. "Hirshfeld fingerprint plots" молекул енаминокетона в кристаллах полиморфов **6a** и **6b**. (d_i — расстояние от поверхности Хиршфельда до ближайшего ядра атома внутренней молекулы, d_e — до ближайшего ядра атома соседних молекул); цифрами 1 и 2 отмечены области диаграммы, соответствующие N...O(1) и O...N(2) контактам водородных связей N—H...O

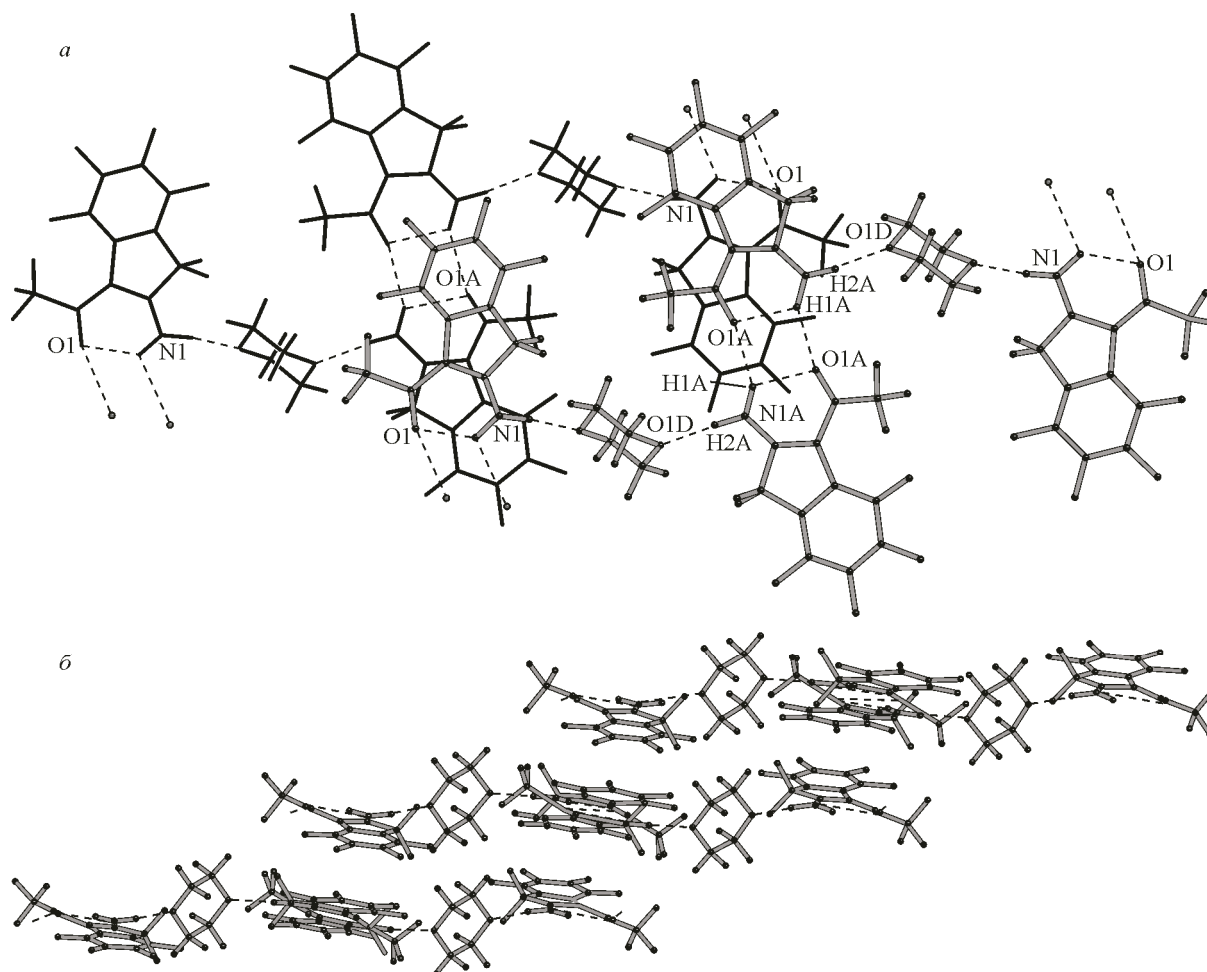


Рис. 6. Стопки молекулярных блоков в полиморфе **6b** (вид сверху (а) два блока и вид сбоку (б) три блока)

и в кристаллах полиморфа **6a** (см. табл. 2): $E_{МП}$ $-12,2$ ккал/моль для молекулы *A* и $-12,8$ ккал/моль для второй молекулы.

Таким образом, из-за отсутствия сильной водородной связи в молекулярной паре одной из независимых молекул, в кристалле полиморфа **6b** молекулярные водородносвязанные ленты разбиты на блоки из шести молекул (рис. 6), энергия взаимодействия молекулярных пар в которых лежит в пределах $-12 \div -13$ ккал/моль. Блоки уложены в стопки параллельные оси *b*, образованные посредством взаимодействий $C10A=O1A \cdots \pi(C4 \div C9)$ (*O* — центроид $3,327(2)$, расстояние до плоскости цикла $3,277 \text{ \AA}$ и $E_{МП}$ $-8,3$ ккал/моль) и $C10A \cdots F4$ $3,126(3) \text{ \AA}$, $E_{МП}$ $-2,8$ ккал/моль. Заметим, что стопочный синтон, образуемый взаимодействием $C=O \cdots \pi^F$, наблюдался во всех исследованных нами сокристаллах енаминокетонов **1** и **2** [6], кроме полиморфа **6a**. Каждая стопка связана с четырьмя соседними: с двумя — водородной связью $N1-N1 \cdots O1$ ($E_{МП} = -5,5$ ккал/моль) и взаимодействием $(C=O) \cdots (F-C_{ar})$ контакт $C10 \cdots F5A$ $3,169(3) \text{ \AA}$, $E_{МП}$ $-3,6$; и с двумя другими — ослабленным взаимодействием $\pi(C4 \div C9) \cdots \pi(C4A \div C9A)$ с межцентроидным расстоянием $4,034(2) \text{ \AA}$ $E_{МП}$ $-6,7$ (наиболее сокращенный контакт $F2 \cdots C6A$ $2,987(3)$), а также контактом $F4A \cdots F8A$ $3,043(3) \text{ \AA}$, $E_{МП}$ $-1,7$ ккал/моль.

Проведенные нами полуэмпирические РМ6 расчеты для полиморфов **6a** и **6b** показали близкие энергии упаковки, $55,2$ и $57,1$ ккал/моль соответственно, что согласуется с данными [26]. Энергия упаковки в кристалле **5** равна $57,5$ ккал/моль.

ВЫВОДЫ

В исследованных енаминокарбонитриле, его комплексе с диоксаном, а также в полиморфах комплекса енаминокетона с диоксаном реализуется синтон енаминного димера за счет водородных связей $N-H \cdots X$, $X = (N \equiv C, O = C)$. При этом энергия взаимодействия в димере с участием карбонитрила существенно больше, чем с участием кетона, т.е. карбонитрил может быть более эффективным инструментом в инженерии кристаллов. Если в кристаллах **4** димеры карбонитрила, согласно анализу энергии взаимодействия МП, образуют слои, то в кристаллах комплекса карбонитрила с диоксаном данные димеры образуют с диоксаном молекулярные ленты, уложенные в слои. В полиморфе **6a** комплекса енаминокетона **1** с диоксаном также наблюдается образование молекулярных лент, аналогичных лентам в кристаллах комплекса енаминокетона **2** с диоксаном, также уложенных в слои. Отличительной чертой полиморфа **6b** этого комплекса является разделение молекулярных лент на блоки за счет ослабления межмолекулярной водородной связи в паре, образованной одной из двух независимых молекул. В свою очередь блоки, включающие в себя четыре молекулы енаминокетона **1** и две молекулы диоксана, упакованы в стопки вдоль оси *b*, формирующие 3D архитектуру кристалла. Отметим также, что, в случае полиморфов комплекса **6**, 0D мотив димера молекул енаминокетона **1** не был выделен, так как энергия взаимодействия этих пар мало отличается от энергии взаимодействия енаминокетона с диоксаном.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыбалова Т.В., Карпов В.М., Гатилов Ю.В., Шакиров М.М. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 3. – С. 522 – 529.
2. Карпов В.М., Платонов В.Е., Рыбалова Т.В., Гатилов Ю.В. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 3. – С. 532 – 539.
3. Рыбалова Т.В., Карпов В.М., Платонов В.Е., Гатилов Ю.В. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 2. – С. 318 – 324.
4. Рыбалова Т.В., Карпов В.М., Гатилов Ю.В. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 1. – С. 218 – 222.
5. Рыбалова Т.В., Гатилов Ю.В. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 1. – С. 148 – 154.
6. Рыбалова Т.В., Гатилов Ю.В. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 1. – С. 155 – 161.
7. Cambridge Structural Database, University of Cambridge, UK. Version 5.35, November 2013 update.
8. Satoh T., Kawashima T., Takahashi S., Sakai K. // Tetrahedron. – 2003. – **59**, N 48. – P. 9599 – 9607.
9. Kubo K., Mori A., Nishimura T., Kato N. // Heterocycles. – 2008. – **76**, N 1. – P. 209 – 214.
10. Saton T., Ota H. // Tetrahedron. – 2000. – **56**, N 29. – P. 5113 – 5122.
11. Zhang Hui-Jun, Meng Tianhao, Demerseman B., Bruneau C., Xi Zhenfeng // Org. Lett. – 2009. – **11**, N 19. – P. 4458 – 4461.
12. Zhao Y., Truhlar D.G. // Theor. Chem. Account. – 2008. – **120**. – P. 215 – 241.
13. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347 – 1363.
14. Dyakonenko V.V., Maleev A.V., Zbruyev A.I., Chebanov V.A., Desenko S.M., Shishkin O.V. // Cryst. Eng. Comm. – 2010. – **12**. – P. 1816 – 1823.
15. Macrae C.F., Bruno I.J., Chisholm J.A. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 2008. – **41**. – P. 466 – 470.
16. Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М. // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. – 1972. – **13**, № 5. – С. 590 – 593.
17. James J.P. Stewart. Stewart Computational Chemistry, Version 9.313W, Colorado Springs, CO, USA, web: <http://OpenMOPAC.net>
18. Чуиков И.П., Карпов В.М., Платонов В.Е. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1990. – № 8. – С. 1856 – 1865.
19. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. – 1987. – N 12. – P. S1 – S19.
20. Rowland R.S., Taylor R. // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**. – P. 7384 – 7391.
21. Jagodzinski T.S., Sosnicki J., Jagodzinska E., Krolikowska M. // J. Prakt. Chem.-Chem.-Zeitung. – 1996. – **338**. – P. 578 – 580.
22. Тафеенко В.А., Богдан Т.В., Асланов Л.А. // Журн. структур. химии. – 1994. – **35**, № 4. – С. 155 – 161.
23. Тафеенко В.А., Богдан Т.В., Асланов Л.А. // Журн. структур. химии. – 1994. – **35**, № 3. – С. 78 – 84.
24. Bondi A. // J. Phys. Chem. – 1964. – **68**. – P. 441 – 451.
25. McKinnon J.J., Spackman M.A., Mitchell A.S. // Acta Crystallogr. – 2004. – **B60**. – P. 627 – 668.
26. Gavezzotti A. // J. Pharm. Sci. – 2007. – **96**, N 9. – P. 2232 – 2241.