

УДК 548.737:541.632

**МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СТРУКТУРНАЯ ДИХОТОМИЯ  
В КРИСТАЛЛАХ 1,3,2,4-БЕНЗОДИТИАДИАЗИНОВ**© 2009 **И.Ю. Багрянская<sup>1\*</sup>, Е.В. Барташевич<sup>2\*</sup>, Д.К. Никулов<sup>2</sup>, Ю.В. Гатилов<sup>1</sup>,  
А.В. Зибарев<sup>1,3</sup>**<sup>1</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН<sup>2</sup>Челябинский государственный университет<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет

Статья поступила 18 апреля 2008 г.

Посредством топологического анализа электронной плотности (ЭП) по теории QТАИМ и теоретического моделирования кристаллических упаковок в приближении ОРiX изучены межмолекулярные взаимодействия и структурная дихотомия в кристаллах 1,3,2,4-бензодитиадiazинов (**1**), выражающаяся в том, что у одних производных гетероцикл планарен, а у других — изогнут. Показано, что межмолекулярные взаимодействия в кристаллах соединений **1** можно детектировать и квантифицировать посредством критических точек (КТ) ЭП с сигнатурой (3, -1). При этом существует соответствие между суммарной величиной ЭП во всех КТ данной молекулы и торсионным углом, характеризующим изгиб ее гетероцикла: чем больше сумма ЭП в межмолекулярных КТ, тем менее изогнут гетероцикл. Таким образом, в условиях слабых межмолекулярных взаимодействий в кристалле молекулы соединений **1** сохраняют изогнутые конформации, характерные для газовой фазы; сильные межмолекулярные взаимодействия приводят к планарным конформациям.

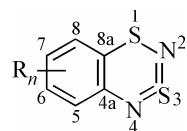
**Ключевые слова:** гетероциклические соединения, межмолекулярные взаимодействия, кристаллические упаковки, молекулярные конформации, топологический анализ электронной плотности.

**ВВЕДЕНИЕ**

1,3,2,4-Бензодитиадiazины (**1**, см. схему) — довольно редкие 12 $\pi$ -электронные, т.е. формально антиароматические, соединения. Они обладают высокой и разнообразной реакционной способностью (см. обзор [1]). В частности, соединения **1** легко превращаются в долгоживущие 1,2,3-бензодитиазолильные  $\pi$ -радикалы (радикалы Херца) — перспективные структурные блоки молекулярных магнетиков и (или) проводников. Соединениям **1** также присуща интересная структурная дихотомия: и в газовой фазе, и в кристалле молекулы одних производных планарны, а других изогнуты на разные углы по линии S1...N4 (см. схему). Так, по данным электронной дифракции (ЭД) в газовой фазе при R = 6,8-F<sub>2</sub>, 5,6,7,8-F<sub>4</sub> молекулы планарны, а при R = 5,6,7,8-H<sub>4</sub>, 5,6,7-F<sub>3</sub> — изогнуты [2, 3]. По данным неэмпирических квантово-химических расчетов в общем случае для свободных молекул соединений **1** типичны неплоские конформации [1]; исключение составляют производные, содержащие атом фтора в положении 8 (см. ниже). По данным рентгеноструктурного анализа (РСА) в кристалле при R = 5-Br, 5-OCH<sub>3</sub>, 6-CH<sub>3</sub>, 8-Br, 5,7-(*t*-Bu)<sub>2</sub>, 6,8-F<sub>2</sub> и 5,6,7,8-F<sub>4</sub> молекулы изогнуты по линии S1...N4 таким образом, что образуют торсионные углы N2S1C8aC4a от 3,8° (8-Br) до 24,1 и 26,2° (5,7-(*t*-Bu)<sub>2</sub>), две кристаллографически независимые молекулы), а при R = 5,6,7,8-H<sub>4</sub>, 7-OCH<sub>3</sub>, 5-CF<sub>3</sub>, 6-F, 7-Br, 5,6,7-F<sub>3</sub>

\* E-mail: bagryan@nioch.nsc.ru, kate@csu.ru

и 5,6,8-F<sub>3</sub> планарны (угол перегиба не превышает 3,0°). Из двух кристаллографически независимых молекул 6-Br производного одна изогнута на 4,9°, а другая плоская, что непосредственно указывает на упаковочные эффекты кристаллической решетки, влияющие на геометрию гетероцикла соединений **1** [4—9]. Таким образом, молекулы соединений **1** структурно нежесткие и легко изменяют форму при переходе из одной фазы в другую.



Структурная дихотомия соединений **1** в газовой фазе объяснена [2, 3]. Непланарная конформация свободных молекул связана с псевдо-эффектом Яна—Теллера, позволяющим изгибом гетероцикла минимизировать антиароматичность — термодинамически дестабилизирующий фактор. Плоская конформация некоторых фторпроизводных обусловлена конфликтом псевдо-эффекта Яна—Теллера с  $\pi$ -фторэффектом, в котором активен лишь атом фтора в положении 8 (см. схему) [2, 3]. Характер упаковочных эффектов (межмолекулярных взаимодействий) в кристаллах соединений **1** ранее не обсуждался.

В настоящей работе межмолекулярные взаимодействия в кристаллах соединений **1** изучены в связи с их структурной дихотомией посредством топологического анализа электронной плотности по теории QTAИМ и теоретического моделирования кристаллических упаковок в приближении OРiX.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расчеты электронных характеристик изолированных молекул соединений **1** выполнены в приближении DFT/B3LYP/6-31G(*d,p*). Анализ межмолекулярных взаимодействий проведен для всех пар соседних молекул ("молекулярных димеров") в экспериментальных кристаллических, а также в оптимизированных структурах. Ранее этот подход, позволяющий описывать межмолекулярные взаимодействия вдоль определенных структурных мотивов в кристалле, использовали при изучении ациклических сера-азотных соединений, родственных соединениям **1** [10]. Оптимизация структур "димеров" проведена в приближении HF/6-31G(*d*), расчеты их энергий в оптимизированных и экспериментальных (РСА) геометриях — в приближении DFT/B3LYP/6-31G(*d,p*).

Топологический анализ электронной плотности (ЭП), основанный на теории QTAИМ Бейдера [11, 12], выполнен с использованием программного пакета АИМРАС [13]. Для всех пар соседних молекул проведена оценка квантово-топологических характеристик ЭП в межмолекулярном пространстве, вычислены характеристики ЭП, включая лапласиан, собственные числа матрицы Гесса, плотность потенциальной и кинетической энергии электронов в критических точках с сигнатурой (3, -1) (КТ<sub>СВ</sub>), характеризующих связывающие взаимодействия (в молекулах — химические связи).

Теоретическое моделирование кристаллических упаковок проведено с помощью комплекса программ OРiX [14] для экспериментальных газофазных и твердотельных конформаций. Координаты атомов водорода твердотельных конформаций были "нормализованы" посредством OРiX, газофазных — брались без изменений.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение результатов РСА с данными ЭД и квантово-химических DFT и post-HF расчетов свидетельствует, что упаковочные эффекты приводят к уплощению молекул соединений **1** за исключением производных 6,8-F<sub>2</sub> и 5,6,7,8-F<sub>4</sub> [1]. Так, молекулы 5,6,7,8-H<sub>4</sub> производного изогнуты в газовой фазе (перегиб по линии S1...N4 8,4° [2]) и планарны в кристалле [4]. У производных 6,8-F<sub>2</sub> и 5,6,7,8-F<sub>4</sub> структурная ситуация инвертирована [2,3,5,8]: их молекулы пла-

Т а б л и ц а 1

Энергия (с обратным знаком) генерированных программ OPIХ кристаллических упаковок молекул производных 5,6,7,8-Н<sub>4</sub> и 6,8-Ф<sub>2</sub> в планарной (C<sub>s</sub>) и изогнутой (C<sub>1</sub>) конформациях

Пространственная группа	Энергия упаковки (кДж·моль <sup>-1</sup> )			
	Производное 5,6,7,8-Н <sub>4</sub> *		Производное 6,8-Ф <sub>2</sub> **	
	Конформация			
	твердотельная, C <sub>s</sub>	газофазная, C <sub>1</sub>	твердотельная, C <sub>1</sub>	газофазная, C <sub>s</sub>
<i>P</i> -1	114,7	115,0	112,4	113,0
<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	116,9	116,2	116,0	115,8
<i>C</i> 2/ <i>c</i>	115,0	111,6	114,3	110,9
<i>Pbca</i>	115,1	112,8	115,8	109,6
<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	114,0	112,0	113,8	111,2
<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	114,2	116,6	116,8	114,5

\* Кристаллизуется в пространственной группе *Pc* [ 4 ], не охватываемой программой OPIХ.

\*\* Кристаллизуется в пространственной группе *P*2<sub>1</sub>/*c* [ 8 ].

нарны в газовой фазе и изогнуты в кристаллическом состоянии (производное 6,8-Ф<sub>2</sub>: перегиб по линии S1...N4 8,2° [ 8 ]).

В приближении OPIХ проведено теоретическое моделирование кристаллических упаковок молекул производных 5,6,7,8-Н<sub>4</sub> и 6,8-Ф<sub>2</sub> в плоской и изогнутой конформациях (табл. 1). Комплекс программ OPIХ позволяет, исходя из атомных координат, генерировать кристаллические упаковки молекул для шести наиболее распространенных пространственных групп (*P*-1, *P*2<sub>1</sub>/*c*, *C*2/*c*, *Pbca*, *P*2<sub>1</sub>, *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>) [ 15—19 ], охватывающих около 84 % соединений из Кембриджской базы структурных данных [ 20, 21 ]. Геометрия молекул в ходе расчетов не изменяется.

Для производного 5,6,7,8-Н<sub>4</sub> решающего преимущества в энергии упаковки между твердотельной (C<sub>s</sub>) и газофазной (C<sub>1</sub>) конформациями не обнаруживается. В целом по всем пространственным группам преимущество конформации C<sub>s</sub> составляет здесь всего 0,3 кДж·моль<sup>-1</sup>. Для производного 6,8-Ф<sub>2</sub> различие в энергиях упаковки несколько заметнее — 1,0 кДж·моль<sup>-1</sup>. При этом во всех пространственных группах, кроме *P*-1, молекулы в твердотельных (C<sub>1</sub>) конформациях образуют более стабильные кристаллические упаковки, чем молекулы в газофазных (C<sub>s</sub>) конформациях (см. табл. 1). Качественно эти результаты согласуются с представлением о том, что межмолекулярные взаимодействия в твердом теле влияют на конформацию гетероцикла соединений **1**.

При генерации теоретических кристаллических упаковок программа OPIХ учитывает кулоновские и ван-дер-ваальсовы взаимодействия между молекулами [ 14 ]. Орбитальные взаимодействия, связанные с перекрыванием "хвостов" волновых функций в межмолекулярном пространстве, в расчет не принимаются. Известно, однако, что π-МО распространяются достаточно далеко за ван-дер-ваальсову поверхность молекул [ 22 ]. Перекрывание связывающих и виртуальных π-МО в межмолекулярном пространстве может стабилизировать кристалл — заведомая слабость отдельных взаимодействий будет компенсироваться их многочисленностью. Важность подобных взаимодействий в кристалле для делокализованных π-систем, родственных соединениям **1**, уже отмечалась: так, перекрывание в межмолекулярном пространстве π-МО макромолекул полимерного нитрида серы (SN)<sub>x</sub> (молекулярного металла и низкотемпературного сверхпроводника) устраняет одномерный характер его электронной системы и, тем самым, стабилизирует металлическое состояние [ 23, 24 ]. У соединений **1** энергетическая щель, разделяющая занятые и виртуальные π-МО, весьма мала — λ<sub>max</sub> длинноволнового перехода π→π\* в электронном спектре поглощения составляет ~605—635 нм [ 1 ].

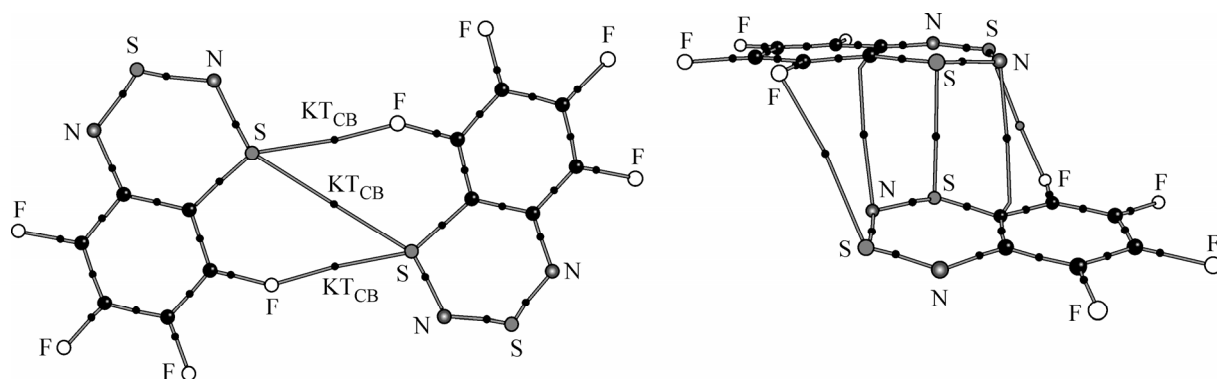


Рис. 1. Латеральные  $\sigma$ -димеры (слева) и стопочные  $\pi$ -димеры (справа) в кристаллах соединений **1** (на примере производного 5,6,7,8- $F_4$ )

Изучать обсуждаемые взаимодействия в кристалле удобнее всего на парах соседних молекул — "молекулярных димерах". Естественный структурный критерий отбора таких "димеров" — наличие сокращенного контакта между атомами соседних молекул. Для целей данной работы, однако, важнее топологический критерий электронной плотности, показывающий наличие связывающих взаимодействий посредством локализации  $КТ_{св}$ .

В кристаллических упаковках соединений **1** можно выделить три структурных типа "димеров".

Во-первых, " $\sigma$ -димеры", в которых обе молекулы лежат в одной плоскости (рис. 1). В кристалле такие латеральные димеры образуют слои. Совокупность межмолекулярных взаимодействий в  $\sigma$ -димерах характеризует внутрислоевые взаимодействия в кристалле.

Во-вторых, " $\pi$ -димеры", в которых молекулы расположены параллельно друг над другом и обязательно имеются  $КТ_{св}$  (3, -1) в межплоскостном пространстве, принадлежащие взаимодействиям, в которых участвует хотя бы один атом  $C_{Ar}$  (см. рис. 1). Эти  $\pi \dots \pi$ -взаимодействия приводят к стопочной укладке молекул в кристалле.

Третий тип образуют все остальные "димеры", в которых молекулы расположены под углом друг к другу или лежат в параллельных плоскостях, но с существенным смещением относительно друг друга. Большинство димеров этого типа соответствует межстопочным взаимодействиям.

Полные энергии димеров ( $E$ ) вычислены как для экспериментальной геометрии (РСА) ( $E_1$ ), так и для равновесной, полученной в ходе оптимизации ( $E_2$ ). В табл. 2 представлены величины  $E_1$  и разности ( $\Delta E = E_1 - E_2$ ) между величинами для оптимизированных и экспериментальных структур  $\sigma$ - и  $\pi$ -димеров. Во всех случаях, кроме производных 5,6,7,8- $X_4$  ( $X = H, F$ ), оптимизация приводит к снижению полной энергии димеров. Это связано как с установлением равновесной геометрии образующих димер молекул, так и с усилением взаимодействий между ними, поскольку ЭП в межмолекулярных  $КТ_{св}$  при оптимизации возрастает. В среднем понижение энергии при оптимизации для  $\pi$ -димеров составляет 0,11 ат. ед., для  $\sigma$ -димеров — 0,14 ат. ед. Максимальное значение  $\Delta E$  (0,399 ат. ед.,  $\sim 1048$  кДж·моль $^{-1}$ ) получено для  $\pi$ -димера производного 5,7-(*t*-Bu) $_2$ , минимальное (-0,005 ат. ед.,  $\sim -13$  кДж·моль $^{-1}$ ) — для  $\sigma$ -димера производного 5,6,7,8- $F_4$ , представленного на рис. 1. Подавляющее большинство межмолекулярных контактов в димерах при оптимизации сокращается.

В качестве характерных примеров можно отметить, что для производного 7-ОСН $_3$  при оптимизации полная энергия понижается на 0,217 ат. ед. При этом в оптимизированной структуре контакт  $S1 \dots H(CH_3)$  сокращается на 0,13 Å, а контакт  $O \dots H(Ar)$  — на 0,06 Å. Для трех  $\sigma$ -димеров производного 6-F оптимизация геометрии понижает энергию в среднем на  $\sim 0,195$  ат. ед. В кристалле для одного из них наблюдаются контакты  $S1 \dots N1$  с расстоянием 3,23 Å, которым соответствует  $КТ_{св}$  с величиной ЭП 0,009 ат. ед.; для другого — контакты  $S1 \dots S3$  с расстоянием 3,85 Å, которым соответствует  $КТ_{св}$  со значением ЭП 0,003 ат. ед. Присутствует также кон-

Т а б л и ц а 2

Полная энергия (ат. ед.) латеральных и стопочных димеров с экспериментальной (РСА) и оптимизированной геометрией

R	Контакт	Внутрислоевые взаимодействия, σ-димеры		Контакт <sup>В</sup>	Стопочные взаимодействия, π-димеры	
		$E_1^a$ , геометрия РСА	$\Delta E = E_1^a - E_1^b$		$E_1^a$ , геометрия РСА	$\Delta E = E_1^a - E_1^b$
1	2	3	4	5	6	7
H	S1...S3 N4...H	-2273,03923	-0,010	S1...S3 S3...N2 C...C C...C	-2273,03480	-0,006
6-F	S1...N2 S1...N2 S1...S1	-2471,23004	0,195	S1...S1 S1...S3 S3...N2 C...C C...C	-2471,22933	0,197
	S1...S3 N4...H	-2471,23106	0,195			
	S3...S3	-2471,22896	0,195			
6,8-F <sub>2</sub>	N2...S3	-2669,74147	0,082	S3...N4 N4...C C...C C...C	-2669,73994	0,082
	S1...H S1...F F...F	-2669,74213	0,082			
5,6,8-F <sub>3</sub>	S1...F S1...F	-2868,17092	0,030	S1...S3 S1...N4 S1...C S3...N2 C...C F...C	-2868,16790	0,031
5,6,7-F <sub>3</sub>	S1...S3 S1...N4 N4...H F...F F...H	-2868,04516	0,145	S1...S1 S1...S3 S3...N2 C...C	-2868,04096	0,147
5,6,7,8-F <sub>4</sub>	S1...F S1...F S1...S1	-3066,57364 (-3067,10466 <sup>В</sup> )	-0,005 (0,011)	-	-	-
5-CF <sub>3</sub>	S1...F N2...H	-2946,69844	0,143	S1...N2 S1...C S3...C C...C C...C F...H F...H	-2946,69828	0,144
	S1...F N4...H S3...H F...H	-2946,69843	0,143			
5-Br	N4...H Br...H	-7414,70185	0,335	S1...Br S1...C S3...Br S3...C C...C C...C	-7414,70357	0,334

О к о н ч а н и е т а б л. 2

1	2	3	4	5	6	6
6-Br	S3...Br	-7415,01249 <sup>г</sup>	0,032	S1...S3	-7414,94297 <sup>а</sup>	0,096
	N4...H	-7414,94826 <sup>д</sup>	0,096	C...C	-7415,00709 <sup>г</sup>	
	S3...Br			C...C		0,032
	N4...H			Br...Br		
7-Br	S1...Br	-7414,99746	0,044	S1...Br	-7414,99882	0,044
	N2...H			S1...Br		
				S3...Br		
				S3...Br		
				C...C		
				C...C		
8-Br		–		S1...S3	-7414,91633	0,124
				S3...N2		
				N4...C		
				C...C		
				C...C		
6-CH <sub>3</sub>	S1...S3	-2351,42381	0,189	S1...C	-2351,42481	0,188
	S1...N4			S3...C		
	N4...H			N4...C		
	H...H			N2...C <sub>CH<sub>3</sub></sub>		
				C...C		
5-OCH <sub>3</sub>	O...H	-2501,71437	0,236	S1...S3	-2501,71262	0,239
	N4...H			S3...C		
				O...H		
				N4...H		
7-OCH <sub>3</sub>	S1...H	-2501,74720	0,217	S1...C	-2501,71262	0,218
	O...H			S3...O		
	H...H			N2...H		
	O...H			C...C		
	S1...H					
5,7-( <i>t</i> -Bu) <sub>2</sub>		–	–	S1...C	-2901,21239	0,399
				S1...H		
				S3...H		
				S3...H	-2901,49685	0,104
				N2...H		
				H...H		

<sup>а</sup> DFT/B3LYP/6-31G(*d,p*).<sup>б</sup> DFT/B3LYP/6-31G(*d,p*)/HF/6-31G(*d*).<sup>в</sup> Контакты атомов карбоциклов, если не указано иное.<sup>г</sup> Планарная конформация (одна из двух кристаллографически независимых молекул).<sup>д</sup> Изогнутая конформация (одна из двух кристаллографически независимых молекул).

такт N4...H (2,78 Å, 0,006 ат. ед.). При оптимизации геометрии контакт S1...N2 увеличивается на 0,02 Å, S1...S3 остается неизменным в пределах погрешности, а N4...H сокращается на 0,20 Å.

Оптимизация геометрии разных димеров, наблюдаемых в одной кристаллической упаковке, приводит к близким Δ*E*, средние различия не превышают 0,001 ат. ед. (~2,6 кДж·моль<sup>-1</sup>).

Суммарные величины ЭП (ат. ед.) в КТ<sub>СВ</sub> межмолекулярных контактов ("димеров") соединений **1** в кристалле

Производное	Торсионный угол N2S1C8aC4a, град.	Величина ЭП в КТ отдельных взаимодействий (в скобках — число КТ)			Суммарная величина ЭП
		Латеральные	Внутристопочные	Межстопочные	
H	4,0	0,002 (1)	0,028 (4)	0,043 (7)	0,073
6-F	4,9	0,031 (5)	0,038 (7)	0,021 (5)	0,091
6,8-F <sub>2</sub>	13,5	0,019 (4)	0,024 (4)	0,009 (2)	0,052
5,6,8-F <sub>3</sub>	5,4	0,035 (6)	0,044 (8)	0,005 (1)	0,084
5,6,7-F <sub>3</sub>	0,8	0,017 (5)	0,035 (7)	0,037 (9)	0,089
5,6,7,8-F <sub>4</sub>	5,3	0,016 (3)	0,030 (5)	0,050 (11)	0,095
5-CF <sub>3</sub>	0,1	0,023 (6)	0,044 (10)	0,020 (5)	0,087
5-Br	7,3	0,009 (2)	0,037 (8)	0,027 (6)	0,073
6-Br <sup>a</sup>	4,9	0,034 (6)	0,021 (4)	0,045 (9)	0,100
6-Br <sup>a</sup>	0,0	0,024 (4)	0,036 (7)	0,043 (8)	0,103
7-Br	2,5	0,035 (6)	0,036 (7)	0,005 (1)	0,076
8-Br	2,4	—	0,032 (6)	0,043 (10)	0,075
6-CH <sub>3</sub>	12,4	0,015 (3)	0,029 (6)	0,027 (8)	0,071
5-OCH <sub>3</sub>	14,4	—	0,005 (1)	0,049 (10)	0,054
7-OCH <sub>3</sub>	3,7	0,011 (3)	0,019 (4)	0,041 (8)	0,071
5,7-( <i>t</i> -Bu) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	28,6	—	0,006 (2)	0,033 (6)	0,040
5,7-( <i>t</i> -Bu) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	31,5	—	0,009 (2)	0,041 (13)	0,050

<sup>a</sup> Кристаллографически независимые молекулы.

Близкие величины  $\Delta E$  между оптимизированными и экспериментальными "димерными" структурами (внутрислоевыми и внутристопочными) свидетельствуют об отсутствии сильных преимущественных взаимодействий в каких-либо выделенных направлениях в кристалле.

Суммарные значения ЭП в КТ  $\sigma$ - и  $\pi$ -димеров приведены в табл. 3.

В ряду соединений **1** (за исключением производных 8-Br-, 5-OCH<sub>3</sub> и 5,7-*t*-Bu, не образующих  $\sigma$ -димеров) число  $\sigma$ -димеров, в которых участвует одна и та же молекула, изменяется от 1 до 3. При этом диапазон изменения величин ЭП для внутрислоевых взаимодействий составляет от 0,002 до 0,011 ат. ед. Почти 40 % КТ<sub>СВ</sub>, характеризующих эти взаимодействия, приходится на контакты атома S1 (для сравнения: такое же число внутрислоевых контактов приходится на все атомы галогенов изученных соединений).

Ярко выраженную слоевую упаковку, при которой реализуется несколько взаимодействий внутри одного слоя, имеют, в частности, кристаллы производных 6,8-F<sub>2</sub> и 6-F. Так,  $\sigma$ -димеры 6-F-производного имеют межмолекулярные КТ<sub>СВ</sub>, локализующиеся в области контактов S...N. В одном из них наблюдается сокращенный контакт S1...N2 с расстоянием в 3,23 Å, что на 0,12 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов по шкале Бонди. Величина ЭП в соответствующей КТ<sub>СВ</sub> (0,009 ат. ед.) имеет наибольшее значение из всех идентифицированных в соединениях **1** межмолекулярных взаимодействий с участием атома S. В двух других димерах с контактами S1...S3 (3,85 Å) и S3...S3 (3,60 Å) значения ЭП в КТ<sub>СВ</sub> равны 0,003 и 0,006 ат. ед. соответственно. В двух последних случаях величины ЭП в обсуждаемых КТ<sub>СВ</sub> сравнимы с таковыми для внутримолекулярных контактов S(II)...S(II) в *Z,Z*-анти,анти-конфигурациях соединений Ar—S—N=S=N—S—Ar по данным расчетов в приближении DFT/B3LYP/6-311+G(*d*): 009 ат. ед. для контакта 3,42 Å; 007 ат. ед. для контакта 3,51 Å [25, 26]. Однако они заметно

слабее внутримолекулярных взаимодействий S...N и S...S в кристаллах бис(тиокарбамоил)ди-сульфидов по данным DFT/RI-BP86/TVZP (S...N: контакт  $\sim 2,6 \text{ \AA}$ , ЭП  $\sim 0,03$  ат. ед.; S...S: контакт  $\sim 3,0 \text{ \AA}$ , ЭП  $\sim 0,02$  ат. ед.) [ 27 ].

В других случаях более предпочтительными оказываются внутрислоевые взаимодействия F...F или S...F с концентрацией ЭП в соответствующих  $KT_{CB}$ .

В области любого внутрислоевого  $\pi$ -взаимодействия концентрируется в среднем до 6  $KT_{CB}$ . Среднее межатомное расстояние в стопке составляет  $3,5 \text{ \AA}$ . Из обнаруженных 92 контактов внутрислоевого типа 24 приходятся на взаимодействия  $C_{Ar}...C_{Ar}$  со средним значением ЭП в  $KT_{CB}$   $0,005 \pm 0,001$  ат. ед. Более высокие значения приходятся на взаимодействия S1...S3 или S1...S1, где диапазон значений ЭП изменяется от 0,005 до 0,009 ат. ед. Во многих стопочных  $\pi$ -димерах реализуются также взаимодействия S3...N2 или S3...N4 со средним значением ЭП в  $KT_{CB}$   $0,006 \pm 0,001$  ат. ед. Большая доля контактов связана с взаимодействиями атомов галогенов. Для производных 6-F, 5,6,7-F<sub>3</sub> и 5,6,7,8-F<sub>4</sub> наблюдаются взаимодействия F...F с диапазоном значений ЭП в  $KT_{CB}$  от 0,001 до 0,005 ат. ед. Наибольшее значение ЭП соответствует контакту с расстоянием  $2,92 \text{ \AA}$ . Взаимодействия Br...Br наблюдаются только для внутрислоевых контактов в кристалле производного 6-Br и не встречаются в межслоевых и латеральных взаимодействиях.

Объемные метоксильные или *трет*-бутильные заместители (производные 5-OCH<sub>3</sub>, 7-OCH<sub>3</sub>, 5,7-(*t*-Bu)<sub>2</sub>) увеличивают межслоевые расстояния и ослабляют связывание внутри стопок. Межслоевые взаимодействия при этом усиливаются, о чем свидетельствуют суммарные значения ЭП в соответствующих  $KT_{CB}$  (см. табл. 3). Для структур с алкильными группами наблюдаются  $KT_{CB}$ , отвечающие межслоевым контактам H...H. Значения ЭП в них, однако, невелики, составляя в среднем  $0,002 \pm 0,001$  ат. ед.

Для внутрислоевых взаимодействий ( $\pi$ -димеры) суммарные значения ЭП в среднем превосходят значения для внутрислоевых ( $\sigma$ -димеры) и сравнимы с величинами, полученными для межслоевых взаимодействий.

Суммарные значения ЭП в  $KT_{CB}$  всех димеров в кристалле, в образовании которых участвует данная молекула (см. табл. 3), характеризуют ее *относительную вовлеченность* в межмолекулярные взаимодействия. Существует соответствие (коэффициент корреляции 0,81) между суммой ЭП во всех  $KT_{CB}$  молекулы и торсионным углом в гетероцикле, характеризующим выход атома N2 из плоскости карбоцикла: чем меньше сумма ЭП в  $KT_{CB}$  межмолекулярных взаимодействий в кристалле, тем более изогнут гетероцикл. Чтобы реализовать свои координационные возможности за счет внутри- или межслоевых взаимодействий (как правило, при отсутствии или слабости внутрислоевых взаимодействий), гетероцикл искажается посредством выхода атома S3 (или N2) из молекулярной плоскости с образованием сокращенных контактов с соседними молекулами.

На абсолютной шкале все обсуждаемые взаимодействия весьма слабые. Так, для упомянутых выше двух кристаллографически независимых молекул производного 6-Br, из которых одна изогнута на  $4,9^\circ$ , а другая плоская, разность суммарной ЭП в  $KT_{CB}$  составляет лишь 0,003 (см. табл. 3). Большее значение для целей данной статьи имеют, поэтому, относительные величины.

Статистика межмолекулярных взаимодействий, полученная с помощью оценки сокращенных контактов, не равноценна оценке с помощью топологического критерия электронной плотности (рис. 2). Например, из данных PCA следует, что для изученных соединений **1** среднее число сокращенных (меньших суммы ван-дер-ваальсовых радиусов) межмолекулярных контактов составляет у атомов S1 и S3 0,71 и 0,65 соответственно. Однако, если рассматривать контакты, увеличенные на  $0,3 \text{ \AA}$  по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов, ситуация изменится и среднее число контактов станет 5,65 для S1 и 6,41 для S3.

Согласно топологическому критерию связывания, величины ЭП в  $KT_{CB}$  для S3 в области сокращенных контактов не только не уступают S1, но и превосходят их, становясь более низкими только в области относительно удлиненных расстояний.



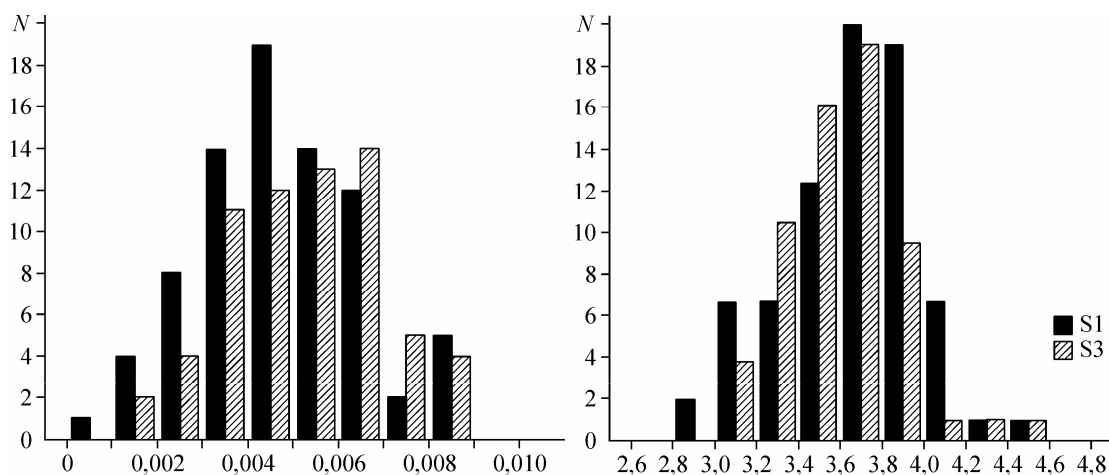


Рис. 2. Диаграммы распределения величин ЭП (ат. ед.) в  $КТ_{св}$  (слева) и межъядерных расстояний для контактов, характеризующихся локализацией  $КТ_{св}$  (справа) для атомов S1 и S3 соединения **1**

Таким образом, подход с использованием топологического критерия связывания позволяет дополнить представления о характере и силе межмолекулярных взаимодействий в молекулярных кристаллах.

Для атома S1 46 % контактов имеют характер  $S1...S$ , 15 % —  $S1...Hal$  и 11 % —  $S1...N$ . По сравнению с ним атом S3, имеющий более высокие порядки ковалентных связей, характеризуется меньшим суммарным числом  $КТ_{св}$  в межмолекулярном пространстве и более равномерным распределением: 38 % приходится на контакты  $S3...S$ , по 22 % — на контакты  $S3...Hal$  и  $S3...N$ .

Диапазон ЭП в  $КТ_{св}$  контактов  $S1...Hal$  довольно широк, составляя от 0,001 до 0,009 ат. ед., самые короткие контакты с наибольшими значениями ЭП приходятся на внутрислоевые взаимодействия  $S1...F$ . Значения ЭП в  $КТ_{св}$  для контактов  $S1...N$  составляют в среднем 0,005 ат. ед. В области внутрислоевых контактов для атома S1 обнаруживается большее количество  $КТ_{св}$  со значениями ЭП, лежащими в диапазоне от 0,005 до 0,009 ат. ед. Наиболее высокое суммарное значение ЭП для  $КТ_{св}$  межмолекулярных взаимодействий атома S1 (0,034 ат. ед.) получено для производного 5,6,7- $F_3$ . Основной вклад в эту сумму вносят как внутрислоевые взаимодействия, так и межслоевые контакты  $S1...S3$  и  $S1...N2$  (табл. 4).

Для отдельных видов производных можно отметить, что высокую способность к межмолекулярным контактам за счет атома S1 обнаруживают полифторированные соединения **1** (см. табл. 4). Более слабые взаимодействия характерны для метил- и метоксилпроизводных. Как правило, для них наблюдаются большие межслоевые расстояния, и, следовательно, меньшие значения ЭП в  $КТ_{св}$ . При наличии объемных заместителей только в положениях 7, 8 или только в положениях 5, 6 снижается доля вкладов в межмолекулярные взаимодействия за счет латеральных контактов в  $\sigma$ -димерах атома S1. Если при этом наблюдаются слабые внутрислоевые или межслоевые взаимодействия, гетероцикл обнаруживает большую изогнутость, что, вероятно, связано с использованием конформационной подвижности для формирования как можно большего числа межмолекулярных взаимодействий. Чтобы реализовать хотя бы слабые межслоевые взаимодействия (как правило, при отсутствии достаточно сильных латеральных), гетероцикл соединений **1** искажается посредством вывода атома S1 из плоскости молекулы.

Таким образом, в кристаллическом состоянии молекулы соединений **1** вовлечены в многочисленные межмолекулярные взаимодействия, которые можно детектировать и квантифицировать посредством  $КТ_{св}$  (3, -1). Для атома суммарная величина ЭП в таких  $КТ_{св}$  характеризует его координационную способность в кристаллической упаковке. Для молекулы суммарная величина ЭП во всех  $КТ_{св}$  коррелирует с торсионным углом, характеризующим изгиб гетероцикла: чем больше сумма ЭП в  $КТ_{св}$  межмолекулярных взаимодействий в кристалле, тем менее

Величины ЭП (ат. ед.) в КТ<sub>СВ</sub> межмолекулярных контактов атома S1

Производное	Торсионный угол N2S1C8aC4a, град.	Величина ЭП в КТ отдельных взаимодействий			Суммарная величина ЭП
		Латеральные	Внутристопочные	Межстопочные	
H	4,0	0,002	0,018		0,020
6-F	4,9	0,012	0,010	0,006	0,028
6,8-F <sub>2</sub>	13,5	0,005			0,005
5,6,8-F <sub>3</sub>	5,4	0,012	0,018		0,030
5,6,7-F <sub>3</sub>	0,8	0,003	0,017	0,014	0,034
5,6,7,8-F <sub>4</sub>	5,3	0,009	0,015	0,007	0,034
5-CF <sub>3</sub>	0,1	0,007	0,010	0,003	0,021
5-Br	7,3	–	0,013	0,006	0,019
6-Br <sup>a</sup>	4,9	–	0,007	0,014	0,021
6-Br <sup>a</sup>	0,0	–	0,015	0,017	0,032
7-Br	2,5	0,004	0,004		0,008
8-Br	2,4	–	0,007	0,008	0,015
6-CH <sub>3</sub>	12,4	0,011	0,006		0,017
5-OCH <sub>3</sub>	14,4	0,007	0,006		0,012
7-OCH <sub>3</sub>	3,6	0,003	0,005	0,005	0,013
5,7-( <i>t</i> -Bu) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	28,6	–	–	–	–
5,7-( <i>t</i> -Bu) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	31,5	–	0,009	0,008	0,017

<sup>a</sup> Кристаллографически независимые молекулы.

изогнут гетероцикл. Другими словами, сильные межмолекулярные взаимодействия в кристаллах делают молекулы соединений **1** более плоскими, чем в газовой фазе. В целом, можно заключить, что примененный подход позволяет объяснить структурную дихотомию соединений **1**, наблюдаемую в их кристаллах методом РСА.

Авторы благодарны проф. А. Гавеццотти за любезно предоставленный комплекс программ OPIX и Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (проекты 06-03-32229 и 07-03-96040-р\_урал\_a).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Blockhuys F., Gritsan N.P., Makarov A.Yu. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2008. – P. 655 – 672.
2. Blockhuys F., Hinchley S.L., Makarov A.Yu. et al. // Chem. Eur. J. – 2001. – 7. – P. 3592 – 3602.
3. Turner A.R., Blockhuys F., Van Alsenoy C. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – P. 572 – 581.
4. Cordes A.W., Hojo M., Koenig H. et al. // Inorg. Chem. – 1986. – 25. – P. 1137 – 1145.
5. Zibarev A.V., Gatilov Yu.V., Miller A.O. // Polyhedron. – 1992. – 11. – P. 1137 – 1141.
6. Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Makarov A.Yu. et al. // Heteroatom. Chem. – 1999. – 10. – P. 113 – 124.
7. Makarov A.Yu., Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V. et al. // Ibid. – 2001. – 12. – P. 563 – 576.
8. Makarov A.Yu., Bagryanskaya I.Yu., Blockhuys F. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2003. – P. 77 – 88.
9. Makarov A.Yu., Kim S.N., Gritsan N.P. et al. // Mendeleev Commun. – 2005. – P. 14 – 17.
10. Барташевич Е.В., Абдрахманова М.Р., Потемкин В.А., Багрянская И.Ю. // Журн. структур. химии. – 2006. – 47, № 1. – С. 116 – 121.
11. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. – М.: Мир, 2001.
12. Bader R.F.W. // Monat. Chem. – 2005. – 136. – P. 819 – 854.
13. Bader R.F.W. et al. // AIMPACK: A suite of programs for the AIM theory. – McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada.
14. Gavezzotti A. // OPIX, a computer program package for the calculation of intermolecular interactions and crystal energies, version of May 2006. – University of Milan, Italy.

15. Gavezzotti A. // J. Amer. Chem. Soc. – 1991. – **113**. – P. 4622 – 4629.
16. Gavezzotti A., Filippini G. // Ibid. – 1996. – **118**. – P. 7153 – 7157.
17. Dunitz J.D., Filippini G., Gavezzotti A. // Helv. Chim. Acta. – 2000. – **83**. – P. 2317 – 2335.
18. Gavezzotti A. // Cryst. Eng. Commun. – 2002. – **4**. – P. 343 – 347.
19. Dunitz J.D., Gavezzotti A. // Cryst. Growth Des. – 2005. – **5**. – P. 2180 – 2189.
20. Allen F.H., Kennard O. // Chem. Des. Autom. News. – 1993. – **8**. – P. 31 – 37.
21. Cambridge Structural Database, Version 5.27. – University of Cambridge, UK.
22. Fujisawa S., Ohno K., Masuda S., Hirada Y. // J. Amer. Chem. Soc. – 1986. – **108**. – P. 6505 – 6511.
23. Labes M.M., Love P., Nichols L.F. // Chem. Rev. – 1979. – **79**. – P. 1 – 15.
24. Banister A.J., Gorrell I.B. // Adv. Mater. – 1998. – **10**. – 1415 – 1429.
25. Tersago K., Mandado M., Van Alsenoy C. et al. // Chem. Eur. J. – 2005. – **11**. – P. 4544 – 4551.
26. Tersago K., Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2007. – P. 1958 – 1965.
27. Saczewski J., Fontera A., Gdaniec M. et al. // Chem. Phys. Lett. – 2006. – **422**. – P. 234 – 239.