

УДК 548.737+541.632

**РОЛЬ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ C—F...π, F...H и F...F
В ИНЖЕНЕРИИ КРИСТАЛЛОВ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,
F-АГРЕГАЦИЯ**

© 2009 Т.В. Рыбалова, И.Ю. Багрянская*

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН**Статья поступила 21 июня 2008 г.*

Проведена систематизация имеющихся в литературе данных по взаимодействиям C—F...π, F...H и F...F, а именно статистических исследований геометрических особенностей соответствующих контактов с использованием Кембриджской базы структурных данных (КБСД), а также теоретических квантово-химических оценок их энергии. Опираясь на рентгеноструктурные исследования нескольких десятков фтораренов, проведенные в Новосибирском институте органической химии в течение последних лет, выявлены наиболее типичные супрамолекулярные мотивы (конечные или бесконечные) с участием атома F. Обобщены данные последних наших работ, в которых для оценки роли вышеназванных взаимодействий использовали топологический анализ распределения электронной плотности в рамках теории QTAIM Бейдера. Представлены наши квантово-химические расчеты (DFT/PBE/3z) энергии взаимодействия молекулярных пар в кристаллах диазафлуоренов, образованных за счет сокращенных невалентных контактов C—F...π, C—F...H и F...F.

Ключевые слова: межмолекулярные взаимодействия C—F...π, F...H и F...F, F-агрегация, квантово-топологический анализ, квантово-химические расчеты.

ВВЕДЕНИЕ

Межмолекулярные взаимодействия — важный фактор, определяющий расположение молекул в молекулярных кристаллах [1]. Надежное предсказание кристаллических упаковок органических соединений, представляющее значительный интерес для супрамолекулярной химии и ее приложений в области инженерии органических кристаллов, продолжает оставаться нетривиальной задачей [2]. Наряду с разработкой теоретических подходов к ее решению [3, 4], целесообразен эмпирический анализ кристаллохимических данных, направленный на установление структурных закономерностей, особенно на выявление наиболее типичных супрамолекулярных мотивов, сохраняющихся при переходе от одного соединения к другому в рамках определенных групп веществ, выделенных по тому или иному химическому признаку (например, наличию π-системы, гетероатомов и т.д.).

Наиболее распространенными являются супрамолекулярные мотивы, образованные за счет водородных связей. Однако создание в последние годы новых органических материалов (пластмасс, лаков, красок, каучуков, резин) и высокоэффективных лекарств часто связано с заменой атомов H на атомы F, что ведет к образованию новых супрамолекулярных синтонов и мотивов. Например, в работе [5] показано, что замена атомов H на F в метильных группах привела к кардинальному изменению кристаллической упаковки. Изменение супрамолекулярной архитектуры кристалла отражается, в свою очередь, на физических свойствах твердофазных ве-

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

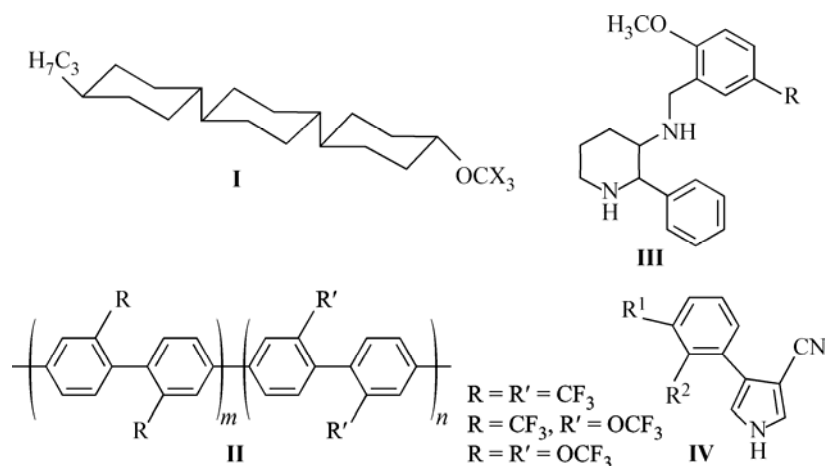


Схема 1

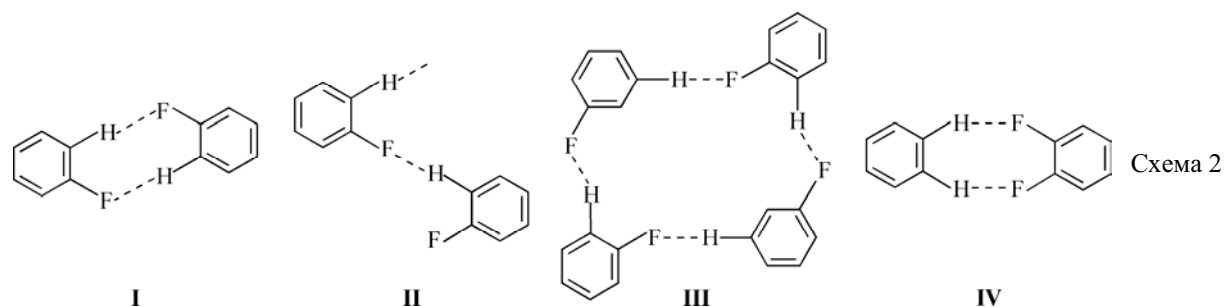
ществ. В ряде работ продемонстрированы преимущества для различных приложений фторорганических соединений над нефторированными аналогами [6, 7]. Полифторарены стали ключевыми "строительными блоками" в фармацевтике (антибиотики, противораковые препараты и др.), агрохимии (гербициды, фунгициды, инсектициды), при создании красителей, жидких кристаллов (ЖК) и полимеров. Наиболее яркими примерами преимущества фторсодержащих соединений над нефторированными аналогами являются созданные в последнее десятилетие новые электрооптические материалы для жидкокристаллических мониторов и светоизлучающих диодов [8, 9]. Например, замена атомов $X = \text{H}$ на атомы $X = \text{F}$ в **I** (см. схему 1) позволила увеличить температуру сохранения свойств ЖК на 30°C [10]. В настоящее время усилия в области производства ЖК сосредоточены, главным образом, на синтезе новых соединений **II** (см. схему 1) [7]. Основным результатом замены атомов H на F в фармацевтических препаратах является метаболическая стабильность по сравнению с водородными аналогами. Показано [11], что при замене атома $R = \text{H}$ на $R = \text{OCF}_3$ в соединении **III** (см. схему 1), применяемом в ветеринарии, его эффективность повысилась в 400 раз. В агрохимии введение в соединение заместителей, содержащих атомы F , улучшает его проникновение через клеточную мембрану и способствует накоплению нужного вещества в клетках. Таким примером является соединение **IV**: $R^1, R^2 = \text{O}-\text{CF}_2-\text{O}$ (см. схему 1) [12].

В данной работе речь пойдет о так называемом органическом фторе и особенностях упаковок только молекулярных кристаллов, межмолекулярные взаимодействия с участием иона F^- не рассматриваются. В кристаллах полифторированных соединений часто наблюдается π -стекинг между фторированными и нефторированными ароматическими фрагментами, а также сокращенные невалентные контакты $\text{F}\dots\text{H}$, $\text{F}\dots\text{F}$ и $\text{C}-\text{F}\dots\pi$. Несмотря на это работы, в которых исследуются взаимодействия $\text{F}\dots\text{H}$, $\text{F}\dots\text{F}$ и $\text{C}-\text{F}\dots\pi$, по-прежнему немногочисленны. За исключением взаимодействия арен...полифторарен, имеющего по экспериментальным данным энергию стабилизации приблизительно 7 ккал/моль [13], межмолекулярные взаимодействия $\text{F}\dots\text{H}$, $\text{F}\dots\text{F}$ и $\text{C}-\text{F}\dots\pi$ можно отнести к слабым. При отсутствии взаимодействий арен...полифторарен именно они, главным образом, определяют супрамолекулярную архитектуру кристаллов с участием фторированных нейтральных соединений. До недавнего времени взаимодействия перфторарен...перфторарен, в отличие от взаимодействий арен...перфторарен, считались необычными [14], но в теоретической работе Дунитца и соавт. [15] было показано, что энергия взаимодействия перфторарен...перфторарен при расположении молекул "грань-к-грань" без сдвига и поворота может превышать 5 ккал/моль и незначительно меняется при латеральном сдвиге молекул на расстояния порядка 1 \AA . По-видимому, взаимодействия перфторарен...перфторарен также могут определять супрамолекулярную структуру кристалла. Из-за низкой поляризуемости атомов F считают, что контакты $\text{F}\dots\text{F}$ не стабилизируют упаковку и фтор не образует коротких межмолекулярных расстояний $\text{F}\dots\text{F}$ [13].

Целью нашей работы является, во-первых, систематизация данных, имеющихся в литературе по взаимодействиям С—F...π, F...H и F...F: статистических исследований по Кембриджской базе структурных данных (КБСД) [16], обобщающих геометрические особенности соответствующих контактов, и теоретических квантово-химических оценок их энергии. Во-вторых, выявление, опираясь на рентгеноструктурные исследования нескольких десятков фтораренов, проведенные в Новосибирском институте органической химии в течение последних лет, наиболее типичных супрамолекулярных мотивов (конечных или бесконечных) с участием атома F. В-третьих, обобщение данных последних наших работ, в которых для оценки эффективности вышеназванных взаимодействий использовали топологический анализ распределения электронной плотности в рамках теории QTAИМ Бейдера. В-четвертых, представление наших квантово-химических расчетов (DFT/PBE/3z) энергий взаимодействия молекулярных пар в кристаллах диазафлуоренов, образованных за счет сокращенных невалентных контактов С—F...π, F...H и F...F.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ H...F

Из трех вышеупомянутых взаимодействий с участием атома F взаимодействие С—H...F изучено наиболее подробно. Комплексы за счет взаимодействий С—H...F энергетически стабильны [17], и теоретические расчеты с оптимизацией геометрии в них дают расстояния H...F меньшие, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов H и F — 2,56 Å по данным [18].



В работе [19] методом РСА исследованы 8 различных фторзамещенных бензолов, при этом обнаружена характерная для водородных связей зависимость между углом С—H...F и расстоянием H...F (при увеличении расстояния угол уменьшается). Также в этой работе были выявлены супрамолекулярные синтоны I—IV (см. схему 2), которые подобны хорошо известным синтонам С—H...O и С—H...N. В работе [20] сообщается о возможности использования свойств взаимодействий С—H...F в инженерии кристаллов.

Таким образом, с одной стороны, это взаимодействие удовлетворяет определению водородной связи [21], что хорошо согласуется с теоретическими расчетами [22, 23], а также газофазными экспериментами [24] и исследованиями в растворах [25]. Однако, с другой стороны, в работах [26, 27] было сделано заключение, что взаимодействия С—H...F настолько слабы, что не могут быть названы водородными связями, а должны быть отнесены к обычному ван-дер-ваальсовому взаимодействию. Так, например, в случае 1,3,5-трифторбензола энергия взаимодействия H...F, рассчитанная методом PIXEL, составила ~1,1 ккал/моль ($d(\text{H...F}) = 2,6 \text{ \AA}$) [15], что значительно меньше энергии водородной связи O...H, лежащей в интервале 5—10 ккал/моль. В работе [17] описан поиск по КБСД всех молекулярных кристаллов с сокращенными невалентными контактами С—H...F (расстояние H...F меньше 2,9 Å). Обнаружено, что максимум распределения наблюдается при расстоянии 2,4 Å и угле С—H...F 125°. В этой же работе приведены теоретические расчеты (MP2) энергии взаимодействия молекулярных пар (комплексов), имеющих короткие расстояния H...F, а также анализ критических точек (КТ) (3, -1) и значений Лапласиана в них в рамках теории Бейдера для некоторых наиболее представительных комплексов. Результаты расчетов энергии димера метан...фторметан были приведены в сравнении

Т а б л и ц а 1

Энергия взаимодействия (ккал/моль), вычисленная методом IMPT [28] в базисном наборе aug-cc-pVT

Контакт	$d(\text{H}\dots\text{X})$	$E_{\text{эл}}$	$E_{\text{отт}}$	$E_{\text{пол}}$	$E_{\text{дис1}}$	$E_{\text{дис2}}$	E_{Σ}	E_{MP2}
HO—H...OH ₂	1,99	-6,67	5,00	-0,69	-0,45	-1,97	-3,87*	-4,15
H ₃ C—H...OH ₂	2,63	-0,72	1,08	-0,16	-0,06	-0,73	-0,57	-0,56
H ₃ C—H...F—CH ₃	2,53	-0,48	0,84	-0,10	-0,04	-0,71	-0,49	-0,43

Пр и м е ч а н и е. $E_{\text{эл}}$ — электростатическая, $E_{\text{отт}}$ — энергия отталкивания, $E_{\text{пол}}$ — поляризационная, $E_{\text{дис1}}$ и $E_{\text{дис2}}$ — компоненты дисперсионной энергии, E_{Σ} — сумма всех этих вкладов, E_{MP2} — суммарная энергия взаимодействия, вычисленная методом MP2 [17].

* Если значения всех вкладов указаны авторами [17] верно, в сумме они должны были получить -4,78.

Т а б л и ц а 2

Значения электронной плотности (ρ) и Лапласина (∇^2) в критических точках (3, -1) [17]

Контакт	Синтон	ρ	∇^2
HO—H...OH ₂	H...O	$2,067 \cdot 10^{-2}$	$0,781 \cdot 10^{-1}$
H ₃ C—H...OH ₂	H...O	$0,612 \cdot 10^{-2}$	$0,232 \cdot 10^{-1}$
H ₃ C—H...F—CH ₃	H...F	$0,562 \cdot 10^{-2}$	$0,252 \cdot 10^{-1}$

с полученными для взаимодействий C—H...O и O—H...O в димерах вода...метан и вода...вода, которые являются примерами слабой и средней водородной связи (табл. 1, 2).

Авторы работы [17] делают вывод, что контакты C—H...F можно отнести к слабым водородным связям (~0,5 ккал/моль), подобным водородным связям C—H...O (см. табл. 1). Это заключение вызывает сомнение, и в самой работе [17] отмечено, что в суммарной энергии ван-дер-ваальсов член доминирует над электростатическим.

На рис. 1 показаны фрагменты упаковок, демонстрирующие разнообразные супрамолекулярные мотивы за счет контактов H...F, описанные в наших работах [28, 29]: бесконечные одномерные цепи в 5,7-дифторхинолине и 1,3,4-трифторизохинолине; бесконечные двумерные сетки в 1,2,3,4-тетрафторнафталине (на этом и дальнейших подобных рисунках атом F выделен кружком).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ C—F... π

При изучении десорбции метанола из комплексов "включения" фторпроизводных трифенилметанола с метанолом [30] температура десорбции "гостей" уменьшалась с увеличением числа атомов фтора на молекуле "хозяина", что было объяснено электростатическим отталкиванием между атомом фтора и π -облаком нефторированного фенила и потерей взаимодействия C—H... π .

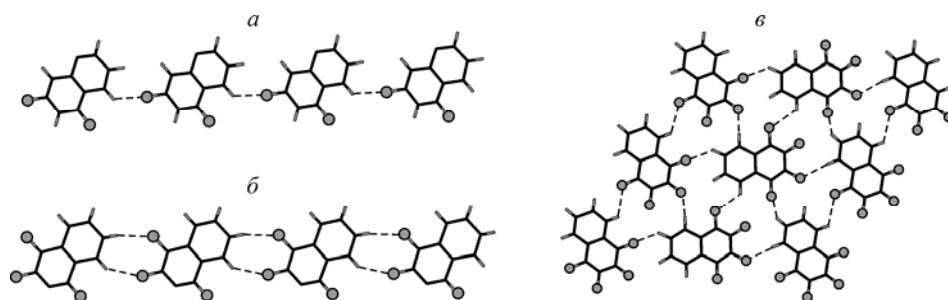


Рис. 1. Бесконечные плоские цепи в 5,7-дифторхинолине (а) и 1,3,4-трифторизохинолине (б), бесконечные двумерные сетки в 1,2,3,4-тетрафторнафталине [28, 29] (в)

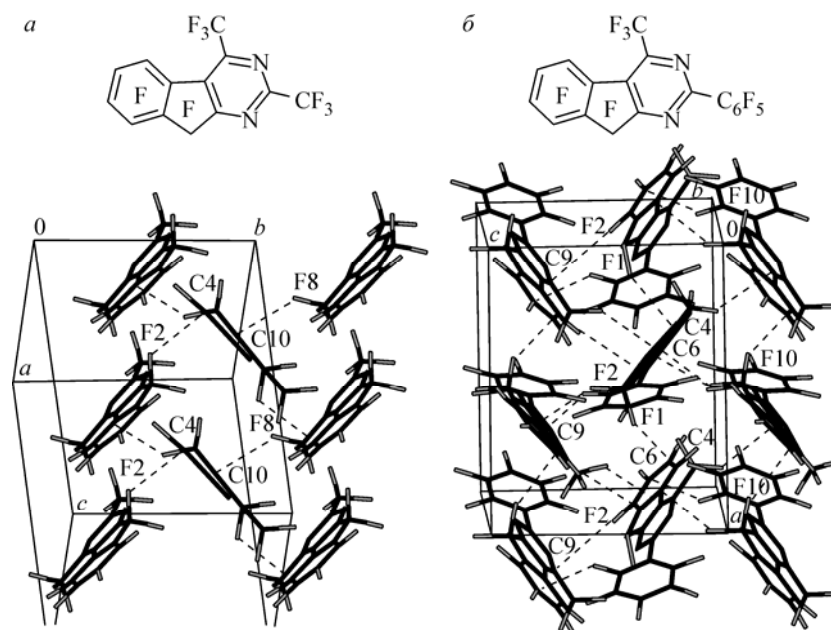


Рис. 2. Контакты C—F...π в диазафлуоренах [33]

Однако в перфторированных фенильных кольцах распределение электронной плотности инвертируется по сравнению с нефторированной ароматической системой (см. схему 3, *a*) [31], поэтому такие соединения образуют контакты C—F...π между электроотрицательным атомом фтора и электроположительным центром перфторированного кольца. В 2000 г. Прасана и Роу [32] опубликовали статистическое исследование по КБСД, в котором показали влияние невалентных контактов C—F...π на конформацию молекул и кристаллическую упаковку и их широкую распространенность в кристаллах фторорганических соединений. Авторами из базы данных были выбраны соединения, имеющие хотя бы одну связь C—F и ароматическую систему, и отобраны те, в которых расстояние от атома F до хотя бы одного атома углерода ароматической системы удовлетворяет критерию отбора по расстоянию (меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов C и F) и по углу θ : $\theta < 60^\circ$ (см. схему 3, *b*). Заметим, что в данном случае в поле

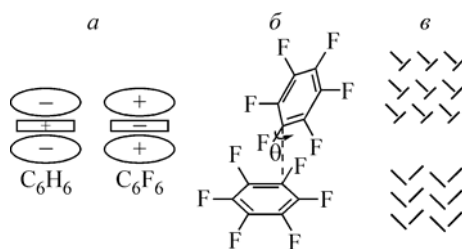


Схема 3

зрения авторов не попадают случаи, когда атом F находится прямо над центром соседней π-системы и расстояние от центра кольца (Cg) до F меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов C и F, тогда как расстояние от атома F до каждого из атомов C несколько превышает эту сумму. Там же были обсуждены примеры кристаллических упаковок молекул с перфторированными ароматическими фрагментами, в которых контакт C—F...π отвечает за так называемую T-форму (см. схему 3, *b*) в димерах полифторароматических соединений и контролирует паркетоподобную (см. схему 3, *c*) архитектуру кристаллических упаковок этих соединений. На рис. 2 приведено два примера таких упаковок из наших работ по изучению диазафлуоренов [33].

В работе [34] при подборе параметров потенциалов для эмпирических расчетов были проведены расчеты межмолекулярной энергии димерных пар (C₆H₆)₂ и (C₆F₆)₂ (см. схему 4, *a—c*).

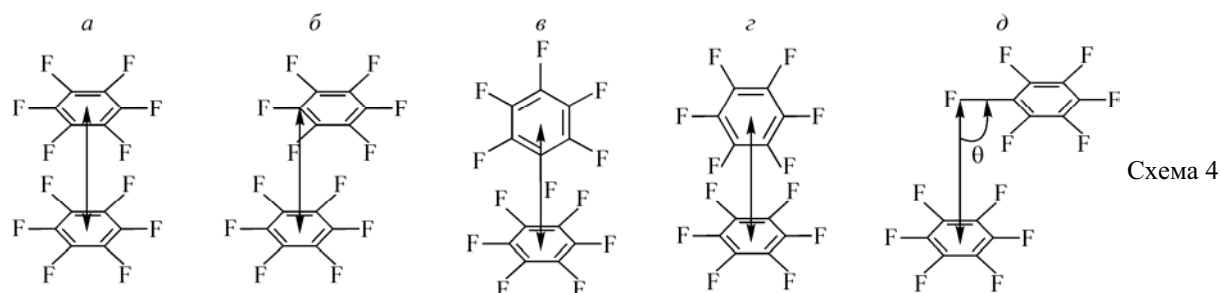


Схема 4

Эти расчеты показали, что взаимодействия $C-F \dots \pi$ сильнее, чем $C-H \dots \pi$, и их энергия может составлять от $\sim 1,3$ до $\sim 2,4$ ккал/моль. В этой же работе авторы отметили, что существует еще один локальный минимум на поверхности потенциальной энергии в димере $(C_6F_6)_2$, когда сдвиг молекул при конфигурации "грань-к-грань" достигает такой величины, что только одна связь $C-F$ остается над соседней π -системой (см. схему 4, д, атом фтора находится прямо над центром соседнего кольца), но более подробно этот супрамолекулярный мотив они не рассматривали.

Таким образом, согласно доступной литературе, до наших работ [28, 29] взаимодействие $C-F \dots \pi$ с параллельной ориентацией связи $C-F$ по отношению к соседней π -системе не обсуждали и не изучали. Исследуя гомокристаллы частично фторированных гетероаценов, мы обнаружили, что основными супрамолекулярными мотивами упаковок частично фторированных хинолинов являются стопки за счет взаимодействий $\pi \dots \pi$: полифторарен...полифторарен, полифторарен...гетероарен, гетероарен...гетероарен. Наблюдались как бесконечные, так и конечные стопочные мотивы. Помимо этого, было найдено, что для 5,6,7,8-тетрафторхинолина, 1,3,4-трифторизохинолина и 5,7,8-трифтор-6-трифторметилхинолина важную роль играют взаимодействия $C-F \dots \pi$ со связью $C-F$, ориентированной параллельно плоскости соседнего кольца. На рис. 3 приведен пример такого взаимодействия в 1,3,4-трифторизохинолине. Расстояние от атома F до центра кольца обычно варьируется в пределах $2,996(3) - 3,532(4)$ Å. В КБСД было обнаружено 130 фторорганических соединений [28], в которых наблюдается схожий стопочно-лестничный мотив за счет контактов $C-F \dots \pi$.

Для выяснения структурообразующей роли слабых взаимодействий, характерных для полифторорганических соединений (в том числе $C-F \dots \pi_F$, $C-F \dots \pi$ и $F \dots F$), в [28, 29] приведены квантово-химические расчеты фрагментов кристаллов методом DFT B3LYP/6-311G(d,p), а также топологический анализ распределения электронной плотности в рамках теории QTAIM Бейдера [35]. Наличие КТ электронной плотности (3, -1) в межмолекулярном пространстве между какими-либо атомами или фрагментами соседних молекул и положительное значение Лапласиана в этих точках свидетельствуют о связывающем взаимодействии между этими атомами или фрагментами [36, 37]. Квантово-химические расчеты проводили для димеров, отвечающих характерным расположениям соседних молекул в кристаллах. Анализ КТ электронной

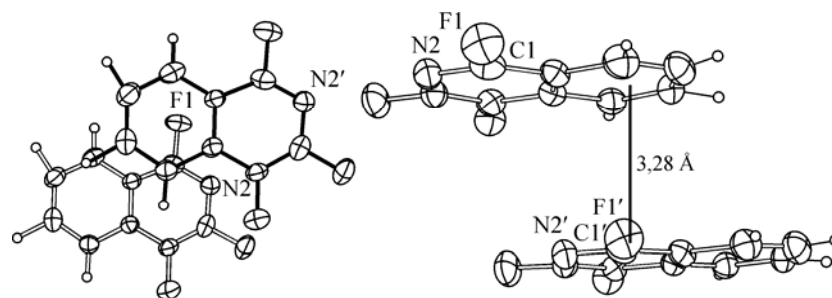


Рис. 3. Контакты $C-F \dots \pi$ со связью $C-F$, ориентированной параллельно плоскости соседнего кольца, в 1,3,4-трифторизохинолине [28]

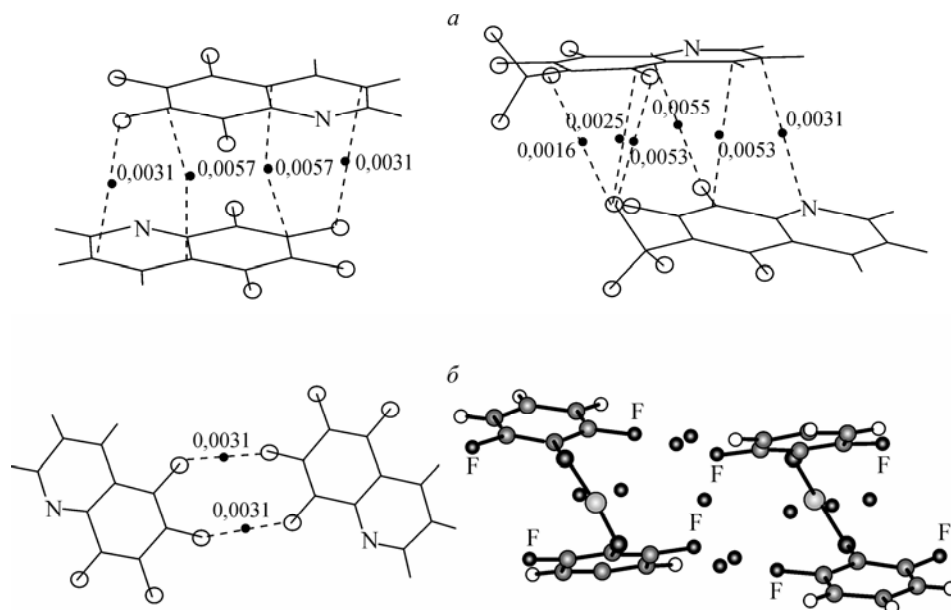
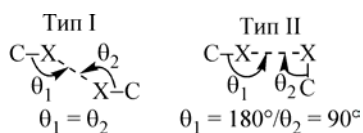


Рис. 4. Критические точки (3, -1) и значения электронной плотности $\rho(r)$ (ат. ед.) в них: *a* — в стопках и *б* — между молекулами соседних стопок в кристаллах фторпроизводных хинолина и азатиена [28, 40]

плотности (3, -1) в молекулах вышеназванных соединений показал наличие двух характерных зон их локализации. Во-первых, это зоны, расположенные между ароматическими кольцами и соответствующие π -стекингу и контактам С—F... π (рис. 4, *a*). Во-вторых, это КТ (3, -1) в межстопочном пространстве (см. рис. 4, *б*), отвечающие взаимодействиям молекул из соседних стопок (см. след. раздел). Были выделены все пары параллельно расположенных соседних молекул, в которых атом F располагался над центром π -системы с расстоянием F...центроид < 4,0 Å. Локализация КТ (3, -1) в кристаллических упаковках 5,6,7,8-тетрафторхинолина, 1,3,4-трифторизохинолина и 5,7,8-трифтор-6-трифторметилхинолина подтвердила наличие взаимодействий С—F... π . Как правило, существует более одной КТ (3, -1) со значением электронной плотности в них 0,003—0,007 ат. ед.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ F...F

Роль невалентных контактов F...F в кристаллических упаковках до сих пор плохо изучена [13]. Согласно принципу Полинга, атомы фтора имеют низкую поляризационную способность, поэтому межатомные дисперсионные силы притяжения должны быть малы [21]. В 1986 г. Рамасуббу и др. [38], изучая межмолекулярные контакты галоген...галоген (X...X), разделили их на два типа (см. схему 5).



Они сделали заключение, что из-за поляризации атомов галогена контакты типа I — "вынужденные", а относящиеся к типу II — энергетически выгодные. Этот вывод нашел подтверждение в большом количестве экспериментальных работ, связанных с изучением взаимодействий галоген...галоген. Исключение составляет атом F: в КБСД было найдено 788 веществ с расстоянием F...F менее 3,0 Å (удвоенный ван-дер-ваальсовый радиус F составляет 2,7 Å [21], 2,94 Å [39]), и только в кристаллах 13 соединений обнаружены контакты F...F II типа [13].

Как уже отмечалось в [28, 29], основные супрамолекулярные мотивы в гомомолекулярных кристаллах частично фторированных гетероаценов — стопки за счет взаимодействий π ... π

и С—F...л. Однако в большинстве случаев между стопками наблюдаются сокращенные контакты F...F от 2,688(4) до 2,856(4) Å. Для выяснения роли этих контактов в супрамолекулярной архитектуре кристаллов был осуществлен топологический анализ распределения электронной плотности. Значение электронной плотности $\rho(r)$ в этих точках варьируется от 0,003 до 0,004 ат. ед. На рис. 4, б приведены КТ (3, -1) и значения электронной плотности в них в межстопочном пространстве для 5,6,7,8-тетрафторхинолина и для ациклического азатиена с полифторароматическим заместителем [40]. Часто существует несколько критических точек, и их суммарное значение может достигать 0,01 ат. ед. Отметим, что в некоторых случаях КТ (3, -1) в пространстве между ядрами атомов F наблюдаются даже тогда, когда по данным РСА сокращенных контактов нет. Этот факт можно объяснить, если принять во внимание вывод, сделанный в работе [34], что электростатическое отталкивание F...F не столь велико и значительно, как считалось ранее. Квантово-химические расчеты в [34] показали, что во фторароматике и в молекулах с перфторфенильными заместителями вклад электростатической энергии в общую меньше 15 %, а основной вклад в общую энергию дают силы притяжения, определяемые вандер-ваальсовой компонентой.

F-АГРЕГАЦИЯ

В связи с низкой поляризуемостью атомов F принято считать, что атом F, в отличие от более тяжелых галогенов, не склонен к F-агрегации. Однако в работе [41] было отмечено, что "... для веществ, имеющих два атома фтора в молекуле, оказывается возможным формирование даже F-агрегатов, хотя согласно устоявшемуся мнению, фтор не образует коротких межмолекулярных расстояний F...F". В работе [41] Hal-агрегаты определены как "совокупность контактирующих атомов галогена соседних молекул", причем расстояния между соседними атомами галогенов не превышают $R_{\text{агр}} = 2R_{\text{в-д-в}} + 0,5 \text{ \AA}$.

В работах [42—44] было обнаружено, что молекулы полифторированных бензодитиadiaзинов упаковываются в кристаллах с образованием F-агрегатов (рис. 5), хотя у них есть возможность расположиться и так, чтобы атомы фтора соседних молекул смотрели в разные стороны. Отметим, что в полифторированных бензодитиadiaзинах F-агрегация не зависит от количества атомов F в молекуле. Приведем еще один пример (рис. 6, а): молекулы диазафлуорена **1** (рис. 7) в кристалле в слоях повернуты друг к другу атомами фтора и образуют цепочки из них с расстоянием F...F от 2,71 до 2,94 Å [33]. В кристаллической упаковке 5,6,7,8-тетрафтор-3,1,2,4-бензотиаселенадиазина (см. рис. 6, б) наблюдаются сквозные каналы с радиусом 2,47—2,79 Å (их объем в элементарной ячейке составляет 306 Å³) [45]. Внутренние стенки полостей образованы только атомами F ("фторные нанотрубки"). В связи с тем, что эксперимент проводился при низкой температуре, в эти полости из внешней среды внедрились молекулы азота N₂. Авторы работы [5] изучили влияние на кристаллическую упаковку последовательной замены групп CH₃ на CF₃ в дикетоарилгидроазах. Введение одной группы CF₃ вызывает сильную деформацию двумерных сеток, которые были сформированы в водородном аналоге за счет С=O...I-, С—Н...О- и π-стекинг-взаимодействий. Вместо этого возникают дополнительные взаимодействия — менее направленные контакты С—Н...F и F...F, — и исчеза-

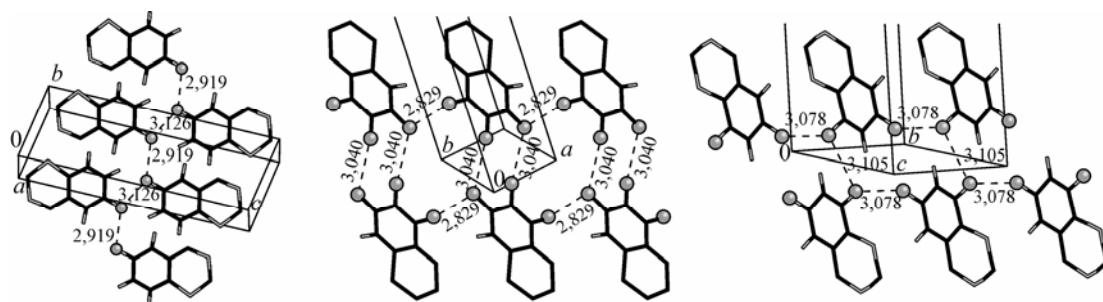


Рис. 5. F-агрегация в кристаллах полифторированных бензодитиadiaзинов [42—44]

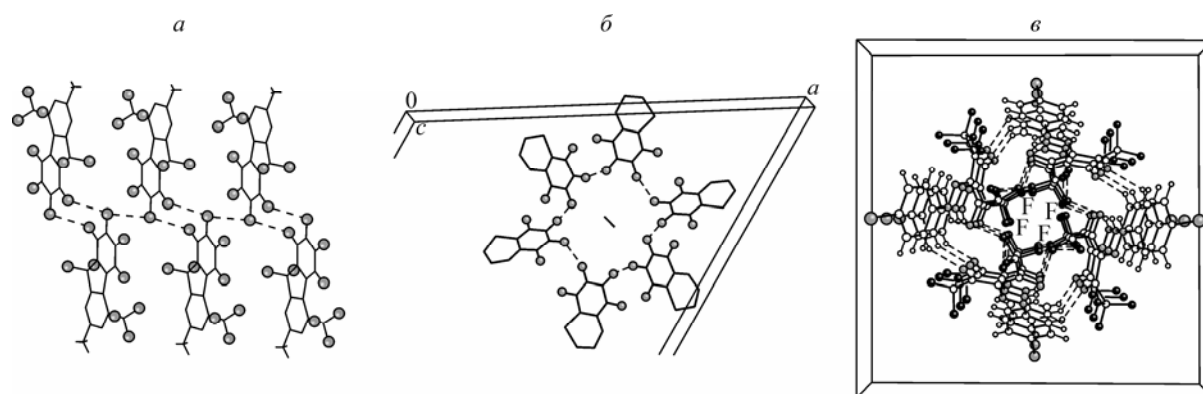


Рис. 6. F-агрегация в диазафлуорене **1** (см. рис. 7) [33] (а); 5,6,7,8-тетрафтор-3,1,2,4-бензотиаселенадiazине [45] (б) и в дикетоарилгидрозононе [5] (в)

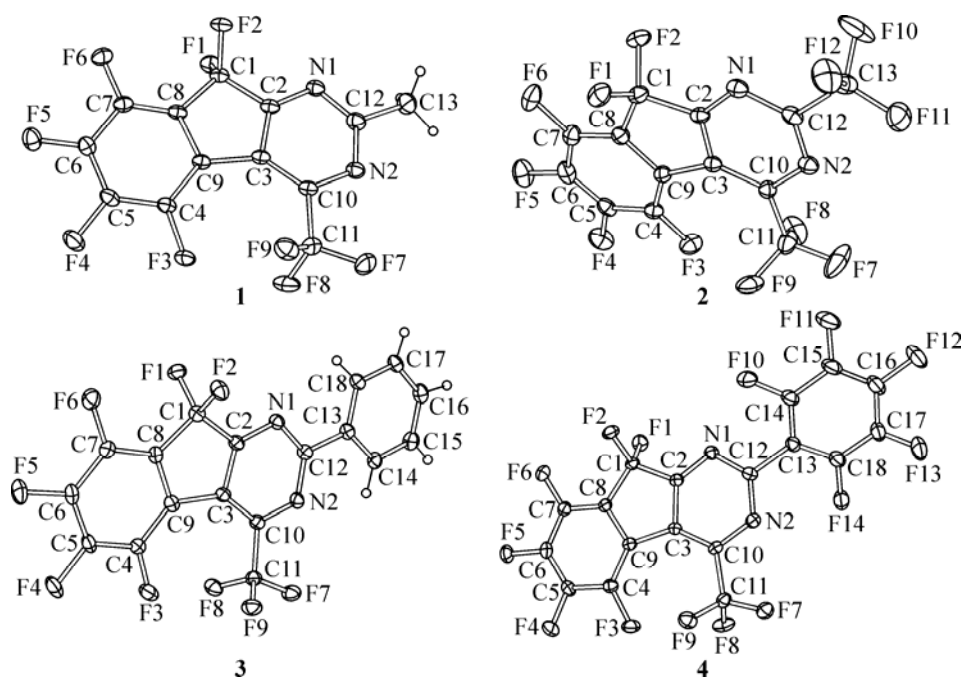


Рис. 7. Молекулярная структура соединений **1—4**

ет π-стекинг. Наконец, замена двух групп CH_3 на CF_3 вызывает перестройку двумерной сетки в сложную трехмерную архитектуру, которая скрепляется контактами $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{O}\cdots\text{F}$, а скопление групп CF_3 (F-агрегация) приводит к контактам $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{F}$ и $\text{F}\cdots\text{F}$, которые дают начало колоночному способу упаковки (см. рис. 6, в).

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Поскольку, как уже неоднократно подчеркивалось в данной работе, обсуждаемые нами взаимодействия $\text{C}\cdots\text{F}\cdots\text{H}$, $\text{F}\cdots\text{F}$ и $\text{C}\cdots\text{F}\cdots\pi$ слабые и они зачастую конкурируют либо же, наоборот, действуют совместно, то при описании кристаллической структуры часто возникают трудности с выделением супрамолекулярных мотивов — димерных пар (0D), цепочек (1D), слоев (2D). Основным критерием для выявления межмолекулярных взаимодействий, заложенным в активно используемые в настоящее время программы PLATON и MERCURY, является разница между наблюдаемым расстоянием и суммой ван-дер-ваальсовых радиусов взаимодействующих атомов. В случае сложных органических соединений, включающих в себя одновре-

Энергия взаимодействия пар молекул в кристаллах соединений **1** и **2**

№ пары	Контакт	Соединение 1		Соединение 2	
		Расстояние, Å	<i>E</i> , ккал/моль	Расстояние, Å	<i>E</i> , ккал/моль
Внутрислоевые					
1	C1—F2...π _F	2,999	2,2	3,063	2,9
	C1—F1...π _F	3,157		3,142	
2	C11—F8...π _{руг}	3,068	1,2	3,102	1,6
	C5—F4...π _F	3,012		—	
Межслоевые					
3(1)	C11—F7...H—C13	2,857	1,2	—	—
4(1)	F5...F5	2,938(3)	1,3	—	—
5(1)	F5...F6	2,841(3)	0,8	—	—
3(2)	C5—F4...π _{руг}	—	—	2,803	1,4
4(2)	C13—F12...π _F	—	—	3,059	1,5
5(2)	F4...F6	—	—	2,831(6)	1,3
6(2)	F7...F10	—	—	2,721(8)	1,1

менно несколько различных функциональных групп, участвующих в межмолекулярных взаимодействиях, этого критерия явно недостаточно для установления иерархии супрамолекулярных мотивов в рамках одного кристалла. Поэтому мы попытались ввести еще один дополнительный критерий — энергетический, основанный на расчете энергии взаимодействия всех типов пар молекул ближайших соседей в кристалле (методом DFT, функционал PBE в базисном наборе 3z) по экспериментально полученным координатам. Тестовые расчеты для взаимодействия метана и фторметана на расстоянии 2,5 Å, углы C—H...F и C—F...H 180° без оптимизации дали 0,3 ккал/моль (с оптимизацией в [28] было получено значение 0,43 ккал/моль). Для взаимодействия пары бензол—гексафторбензол по кристаллическим координатам, взятым из работы [46], мы получили без оптимизации 1,8 ккал/моль и с оптимизацией 2,5 ккал/моль, что хорошо согласуется с работой [47], однако ниже экспериментального значения [13]. Заметим, что теоретические расчеты для этой пары пока вообще плохо воспроизводят экспериментальные данные [13], разброс полученных значений от 1 до 8 ккал/моль. Поэтому мы обращали внимание скорее на относительные величины полученных энергий, чем на их абсолютные значения. Отбор контактов C—F...π проводили согласно критериям, введенным в работе [32], в табл. 3—5 приведены расстояния от атома F до плоскости соседней ароматической системы ($D_{\text{плн}}$).

Были проведены расчеты для диазафлуоренов **1**—**4** (см. рис. 7). В кристаллах соединений **1**, **2** и **4** наблюдаются слои с паркетным (**1**, **2**) и паркетоподобным (**4**) мотивами (см. рис. 2). Молекулы соединений **1** и **2** имеют близкие геометрические параметры [33], и наборы внутрислоевых контактов C—F...π почти одинаковы (см. табл. 3, молекулярные пары 1 и 2), однако их упаковки различаются. В кристалле соединения **1** молекулы в слое расположены по типу голова—голова, а в кристалле соединения **2** — по типу голова—хвост. Межслоевые контакты в случае соединений **1** и **2** различны, однако пары молекул с такими контактами (3(1)—5(1) для соединения **1** и 3(2)—6(2) для соединения **2**) имеют примерно одинаковую энергию взаимодействия (см. табл. 3). В кристаллах соединения **2** наличие взаимодействий F...π между слоями приводит к другой упаковке слоев по сравнению с кристаллами **1** и **4** (рис. 8). Для пар соседних молекул **1**, не имеющих сокращенных контактов, были получены энергии взаимодействия 1,1 и 0,6 ккал/моль, сравнимые с энергией пар, содержащих такие (межслоевые) контакты, что еще раз подтверждает недостаточность геометрического подхода, базирующегося на ван-дер-ваальсовых радиусах.

Таблица 4

Энергия взаимодействия пар молекул в кристаллах соединения 4

№ пары	Контакт	Расстояние, Å	E, ккал/моль	№ пары	Контакт	Расстояние, Å	E, ккал/моль
Внутрислоевые							
1	C1—F1...π _F	2,958	2,8	3	C4—F3...π _F	3,120	1,0
	F1...F9	2,828(4)			C11—F8...π _{pyr}	3,091	
2	C1—F2...π _F	2,874	2,1	4	F3...F2	2,794(4)	1,9
	C1—F2...π _{pyr}	2,920			Межслоевые		
	C14—F10...π _F	2,836			C17—F13...π(C ₆ F ₅)	2,919	
	F1...F8	2,856(4)			C18—F14...π(C ₆ F ₅)	3,015	
5	F7...F13	2,870(4)	0,8				

Таблица 5

Энергия взаимодействия пар молекул в кристаллах соединения 3

№ пары	Контакт	Геометрические параметры				E, ккал/моль
	π...π-взаимодействие	Cg—Cg*	D _{pln} *, Å	F...H	C—H...F	
Внутрислоевые						
1	π(C13÷C18)...π _F (C4÷C9)	3,630	3,52			1,8
2	π(C13÷C18)...π _F (C4÷C9)	4,070	3,52			2,0
3	C16—H16...F4			2,65(4)	167(3)	0,9
Межслоевые						
4	C15—H15...F7	2,62(4)	167(3)			1,6
5	C14—H14...F8	2,55(4)	139(3)			1,4
6	F6...F6	2,855(3)				1,7

* Cg—Cg — расстояние между центрами колец, D_{pln} — межплоскостное расстояние.

Общей закономерностью для всех исследуемых кристаллов является то, что энергии взаимодействия для пар молекул, находящихся внутри одного слоя, более высоки, чем энергии молекулярных пар из разных слоев (см. табл. 3—5). В работе [33] на основании только геометрических критериев не удалось дать полного описания кристаллической упаковки соединений 1—4. Например, в кристалле соединения 2 в качестве основного супрамолекулярного мотива была выделена цепочка, образованная межмолекулярными контактами F7...F10, относящимися, согласно результатам расчетов, к межслоевым (см. табл. 3).

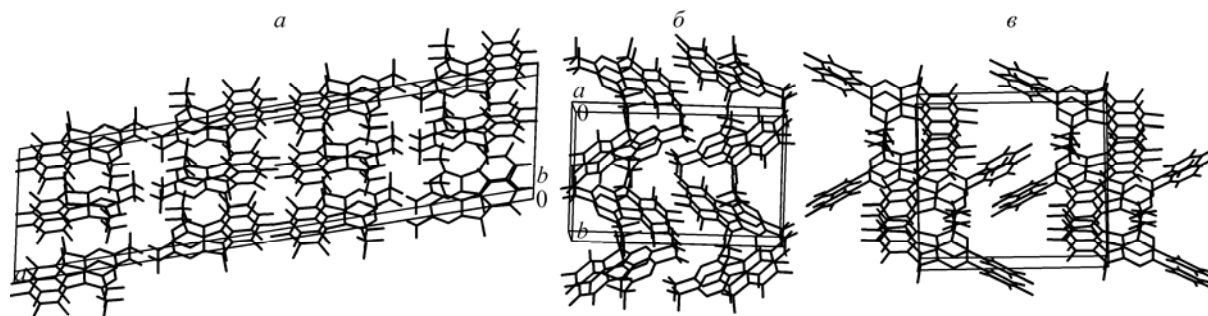


Рис. 8. Упаковка слоев в кристаллах соединений 1, 2, 4

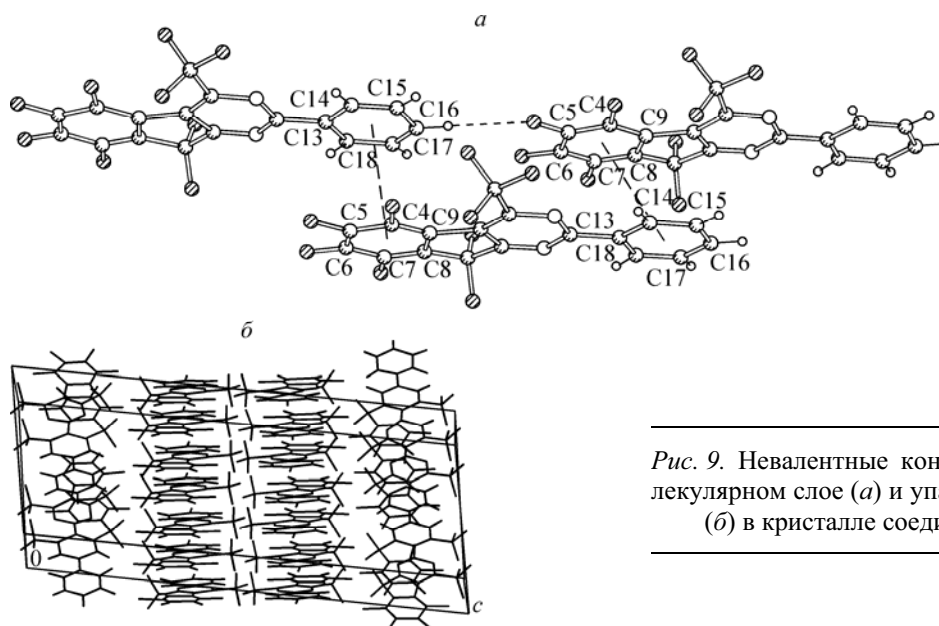


Рис. 9. Невалентные контакты в молекулярном слое (а) и упаковка слоев (б) в кристалле соединения 3

Плоское строение молекулы **3** позволяет осуществить π -стекинг в молекулярном слое (рис. 9, а), и в работе [33] были выделены цепочки, образованные за счет взаимодействия арен...полифторарен с меньшим межцентровым расстоянием (пара 1, см. табл. 5), а второе взаимодействие арен...полифторарен было отнесено к более слабым (пара 2, см. табл. 5). Расчеты показали, что в данном случае мы, скорее, имеем слой параллельных молекул, представляющий собой двухмерную плоскую сетку (2D-архитектуру). Межмолекулярные контакты С—Н...F (пары 4 и 5, см. табл. 5) объединяют такие слои, сдвинутые на 0,85 Å относительно друг друга (см. рис. 9, б), попарно. Между слоями, молекулы которых повернуты относительно друг друга на 45°, существуют несколько укороченные контакты F6...F6 2,855(3) Å (пара 6, см. табл. 5), имеющие, согласно работе [38], тип I (см. схему 5), характерную для вынужденного взаимодействия геометрию. Однако, по нашим расчетам, энергии взаимодействия молекулярных пар 4, 5 и 6 (см. табл. 5) примерно равны.

Таким образом, добавление к геометрическому критерию энергетического позволяет более правильно выделять супрамолекулярные мотивы в кристаллах сложных фторорганических соединений и описывать архитектуру кристалла более полно. Энергии взаимодействия пар молекул, относящихся к одному слою, в основном выше (в кристаллах диазофлуоренов **1—4** они достигают 2,9 ккал/моль), чем пар молекул, относящихся к разным слоям (0,6—1,9 ккал/моль для соединений **1—4**).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В отсутствие более сильных межмолекулярных взаимодействий взаимодействия с участием атомов фтора контролируют архитектуру кристалла. Замещение атомом фтора других атомов и изменение положения атомов фтора в молекуле приводит к существенным изменениям в кристаллической структуре.

Наличие КТ с сигнатурой (3, -1) в пространстве между ядрами атомов F доказывает существование невалентных контактов F...F, стабилизирующих упаковку. Невалентные контакты С—F... π , относящиеся к слабым межмолекулярным взаимодействиям, играют важную роль в формировании кристаллической структуры не только с паркетным мотивом, но и со стопочно-лестничной укладкой с параллельным расположением связи С—F над π -системой соседней молекулы. Наличие в молекуле атомов фтора может приводить к образованию F-агрегатов в кристаллах, подобных агрегатам других атомов галогенов. В случае сложных фторорганических соединений с разными функциональными группами возникают множественные конкурирующие и согласованные слабые взаимодействия с участием атомов фтора. Геометрические

критерии не достаточны для сопоставления силы этих взаимодействий и их влияния на кристаллическую упаковку. Расчет энергии взаимодействия пар молекул в кристалле позволяет более надежно выделять типичные супрамолекулярные мотивы для данного класса соединений и описывать архитектуру кристалла более полно.

Авторы выражают благодарность д.х.н. Ю.В. Гатилову за плодотворное обсуждение данной работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 06-03-32229 и № 09-03-00361).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Desiraju G.R. // Chem. Commun. – 1997. – P. 1475.
2. Motherwell W.D.S., Ammon H.L., Dunitz J.D. et al. // Acta Crystallogr. B. – 2002. – **58**. – P. 647.
3. Dunitz J.D., Gavezzotti A. // Cryst. Growth Des. – 2005. – **5**. – P. 2180.
4. Gavezzotti A. // J. Amer. Chem. Soc. – 1991. – **113**. – P. 4622.
5. Marten J., Seicher W. et al. // Crystallogr. Eng. Commun. – 2008. – **10**. – P. 541.
6. Babudri F., Farinola G.M., Naso F., Ragni R. // Chem. Commun. – 2007. – P. 1003.
7. Leroux F., Jeschke P., Schlosser M. // Chem. Rev. – 2005. – **105**. – P. 827.
8. Kirsch P., Bremer M. // Angew. Chem. – 2000. – **112**. – S. 4384.
9. Kirsch P., Bremer M. // Angew. Chem., Int. Ed. – 2000. – **39**. – P. 4216.
10. Kanie K., Mizuno K., Kuroboshi M. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1999. – **72**. – P. 2523.
11. McLean S., Ganong A., Seymour A. et al. // Pharmacol. Exp. Ther. – 1996. – 227, 900; PubMed ID 8627572.
12. Gehmann K., Nyfeler R. // Chem. Abstr. – 1991. – 114. 223403.
13. Reichenbacher K., Heike I., Suss H.I., Jurg H.J. // Chem. Soc. Rev. – 2005. – **34**. – P. 22.
14. Lork E., Mews R., Shakirov M.M. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2001. – P. 2123.
15. Dunitz J.D., Gavezzotti A., Schweizer W.B. // Helvetica Chim. Acta. – 2003. – **86**. – P. 4073.
16. Allen F.H. // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. – 2002. – **58**. – P. 380.
17. D'Oria E., Novoa J.J. // Cryst. Eng. Commun. – 2008. – **10**. – P. 423.
18. Rowland R.S., Taylor R. // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**. – P. 7384.
19. Thalladi V.R., Weiss H.-Ch., Bläser D. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1998. – **120**. – P. 8702.
20. Desiraju G.R. // Acc. Chem. Res. – 2002. – **35**. – P. 565.
21. Pauling L.C. The Nature of the Chemical Bond. 3rd edn. – Ithaca, N.Y.: Cornell University Press, 1960. – P. 449.
22. Hyla-Kryspin I., Haufe G., Grimme S. // Chem. Eur. J. – 2004. – **10**. – P. 3411.
23. Kryachko E., Scheiner S. // J. Phys. Chem. A. – 2004. – **108**. – P. 2527.
24. Caminati W., Melandri S., Moreschini P., Favero P.G. // Angew. Chem., Int. Ed. – 1999. – **38**. – P. 2924.
25. Parsch J., Engels J.W. // J. Amer. Chem. Soc. – 2002. – **124**. – P. 5664.
26. Howard J.A.K., Hoy V.J., O'Hagan D., Smith G.T. // Tetrahedron. – 1996. – **38**. – P. 12613.
27. Dunitz J.D., Schweizer W.B. // Chem. Eur. J. – 2006. – **12**. – P. 6804.
28. Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Maksimov A.M. et al. // J. Fluor. Chem. – 2005. – **126**. – P. 1281.
29. Багрянская И.Ю., Гришина М.А., Сафина Л.Ю. и др. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 5. – С. 933.
30. Hayashi N., Mori T., Matsumoto K. // Chem. Commun. – 1998. – P. 1905.
31. Williams J.N. // Acc. Chem. Res. – 1993. – **26**. – P. 593.
32. Prasana M.D., Guru Row T.N. // Cryst. Engineer. – 2000. – **3**. – P. 135.
33. Карпов В.М., Платонов В.Е., Чуйков И.П. и др. // Журн. орган. химии. – 2004. – **40**, № 3. – С. 448.
34. Lorenzo S., Lewis G.R., Dance I. // New J. Chem. – 2000. – **24**. – P. 295.
35. Bader R.F.W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. – Oxford: Clarendon Press, 1990.
36. Бейдер Р. Атомы в молекулах: квантовая теория. Пер. с англ. – М.: Мир, 2001. – С. 532.
37. Bader R.F.W. // Monat. Chem. – 2005. – **136**. – S. 819.
38. Ramasubbu N., Parthasarathy R., Murray-Rust P. // J. Amer. Chem. Soc. – 1986. – **108**. – P. 4308.
39. Bondi A.J. // Phys. Chem. – 1964. – **68**. – P. 441.
40. Барташевич Е.В., Абдрахманова М.Р., Потемкин В.А., Багрянская И.Ю. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 1. – С. 116.
41. Гринева О.В., Зоркий П.М. // Журн. физ. химии. – 2000. – **74**, № 11. – С. 1937.
42. Zibarev A.V., Gatilov Yu.V., Miller A.O. // Polyhedron. – 1992. – **11**, N 9. – С. 1137.
43. Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Makarov A.Yu. et al. // Heteroatom. Chem. – 1999. – **10**, N 2. – P. 113.
44. Makarov A.Yu., Bagryanskaya I.Yu., Blockhuys F.Van. et al. // Europ. J. Inorg. Chem. – 2003. – N 1. – P. 77.
45. Makarov A.Yu., Tersago K., Nivesanond K. et al. // Inorg. Chem. – 2006. – **45**. – P. 2221.
46. Knapp C., Lork E., Mews R., Zibarev A.V. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2004. – P. 2446.
47. West P., Mecozzi J.R.S., Dougherty D.A. // J. Phys. Org. Chem. – 1997. – **10**. – P. 3479.