

ДИМЕРНЫЙ ПОДХОД В ОПИСАНИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КРИСТАЛЛАХ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Е.В. Барташевич, Е.А. Шманина

Выполнено теоретическое исследование межмолекулярных взаимодействий с участием атомов фтора для полифторированных диазафлуоренов, енаминоиминоинданов и енаминоиминоинденов, образующих молекулярные кристаллы. Произведена оценка энергий межмолекулярных взаимодействий димеров, представляющих собой пары соседних в кристалле молекул. Выполнено сопоставление энергий взаимодействий в димере с квантово-топологическими характеристиками электронной плотности (ЭП) в критических точках связей, отвечающих межмолекулярным взаимодействиям, преимущественно для F...F, F...H и O...H контактов.

Ключевые слова: полифторированные ароматические соединения, молекулярные кристаллы, межмолекулярные взаимодействия, квантово-топологический анализ электронной плотности, теория AIM.

Введение

Соединения фтора всегда представляли интерес, как для фундаментальной науки, так и для реализации ее прикладных аспектов. В области фторорганических соединений интенсивное развитие получила химия фтораренов. Актуальность исследований этих соединений базируется на уникальной возможности применения полифтораренов в качестве ключевых «строительных блоков» в фармацевтике - антибиотики, противораковые препараты, при создании жидких кристаллов и функционально обогащенных полимеров. Перспективными они остаются в дизайне и синтезе молекулярных проводников и магнетиков, инженерии кристаллов с заданными свойствами. В связи с разработкой новых органических материалов и высокоэффективных лекарств, стали популярными работы, связанные с заменой атомов H на атомы F [1]. Атомы фтора могут имитировать атомы водорода в живом организме. Вследствие этого многие частично фторированные органические соединения обладают физиологической активностью. Так, гексафторбензол исследован как ингаляционный анестетик в ветеринарии; фторбензол и дифторбензол, полициклические фторароматические соединения - полупродукты в синтезе фармацевтических и пестицидных препаратов, 5-фторурацил используется в химиотерапии рака [2].

Кроме того, интерес к перфторированным ароматическим соединениям обусловлен нетривиальными особенностями их электронной структуры, богатством структурных типов. Расположение молекул в кристаллах определяется межмолекулярными взаимодействиями. Наиболее распространенными являются кристаллические мотивы, образованные за счет водородных связей. Как известно, введение атома фтора часто резко изменяет свойства органических соединений. Это обусловлено высокой электроотрицательностью, малым размером атома фтора. Связь C-F характеризуется малым межатомным расстоянием, энергия связи превышает энергию связей C-H и C-C1 [3].

Исследования строения фторированных и перфторированных органических соединений продемонстрировали возможность образования новых мотивов, связанных с формированием F...F взаимодействий в кристаллах. В ряде работ отмечалось, что для веществ, имеющих два и более атома фтора в молекуле, оказывается возможным формирование даже F-агрегатов [4]. Подобные данные являются результатом подробного изучения строения и принципов упаковки полифторированных молекул в кристаллах. Они находятся в противовесе с устоявшимся мнением, что фтор не образует коротких межмолекулярных расстояний F...F. Обсуждение характеристик контактов в кристаллах фторарильных соединений, например, в работе [5] не дают однозначного ответа на вопрос, как должны соотноситься кристаллохимические радиусы F и H, исходя из характеристик

контактов С-Н...Ни С-Н...F. Таким образом, проблема интерпретации данных о сильных и слабых взаимодействиях с участием фтора на сегодняшний день остается актуальной.

Целью нашего теоретического исследования явилось описание межмолекулярных взаимодействий с участием фтора на примере представленного ряда соединений с помощью димерного подхода. Димерный подход подразумевает рассмотрение всех пар соседних молекул в кристалле. Это удобная структурная единица, позволяющая перечислить полный набор атом-атомных взаимодействий, если последовательно восстанавливается всё окружение молекулы, которая изначально выбирается за опорную. Для количественного описания взаимодействий, кроме энергетического критерия, который в таком приближении дает лишь некоторую относительную оценку, нами использованы электронные критерии. Для оценки характеристик межмолекулярного связывания удобно использовать квантово-топологический анализ электронной плотности, базирующийся на теории Бейдера AIM [6].

Следует отметить особую роль квантово-топологических характеристик электронной плотности в построении эмпирических зависимостей, пригодных для теоретической оценки физико-химических свойств соединений и их реакционной способности. Так, например, показаны возможности привлечения квантово-топологических характеристик для вычисления индексов порядков связей, позволяющих производить оценку направлений химических реакций [7]. Наиболее популярным привлечение расчетных квантово-топологических характеристик остается для прогноза энергетических характеристик взаимодействий в атомно-молекулярных системах. Например, для слабых водородных связей локальная плотность потенциальной энергии $V(r_p)$ может быть использована как дескриптор для определения энергии контакта согласно эмпирическому уравнению $E_{\text{свм}} = -1/2V(r_p)$, предложенному в работе [8]. Данная эмпирическая зависимость выведена с привлечением экспериментальных данных по энергиям диссоциации слабых водородных связей. Однако применение данных зависимостей, вычисленных для типичных и слабых водородных связей, с нашей точки зрения, не является обоснованным, если мы рассматриваем взаимодействия другого сорта, например, контакты с участием атома фтора. Зависимость параметров таких эмпирических уравнений от сорта атомов, участвующих в межмолекулярных взаимодействиях, очевидна и вид количественных описаний таких зависимостей должен быть, по крайней мере, скорректирован на диапазоны значений электронной плотности для новых рассматриваемых объектов.

Кроме того, подобная проблема корректировки параметров не является единственной. Следует отметить, что необходимым условием применения квантово-топологической теории является использование равновесной геометрии системы. Между тем, молекулярные структуры, полученные из данных рентгеноструктурного анализа, не обязательно отвечают равновесию. Как правило, это структуры, в которых положения атомов усреднены по времени, а легкие атомы водорода чаще всего локализованы механически. Кроме того, геометрия трехмерной упорядоченной кристаллической структуры отлична от равновесной геометрии фрагмента этого же кристалла, представленного димером - парой соседних молекул. Выделенная из кристаллического континуума пара молекул может не сохранять прежнюю взаимную ориентацию после локализации равновесной геометрии, т. е. в отсутствии взаимодействий с другими молекулами. Могут также наблюдаться существенные конформационные изменения и, как правило, удлиняться контакты межмолекулярных взаимодействий. В связи с этим, в круг поставленных задач вошло рассмотрение применимости результатов оценки межмолекулярных взаимодействий в димерном приближении для интерпретации свойств, связанных с межмолекулярным взаимодействием в кристаллическом состоянии.

Таким образом, оценка возможностей димерного подхода в описании межмолекулярных взаимодействий с участием фтора в полифторированных молекулярных кристаллах включает следующие задачи:

- произвести локализацию равновесной геометрии димеров, сопоставить равновесную геометрию димера и геометрию соответствующего фрагмента кристаллической структуры, в том числе, посредством вычисления среднеквадратичных смещений координат атомов - RMSD;

- использовать волновые функции B3LYP/6-311G для вычисления локальных свойств электронной плотности, представленных квантово-топологическими характеристиками в критических точках связей; установить количественные закономерности изменения этих величин в зави-

симости от межъядерных расстояний, скорректировать вычисленные значения с учетом изменений структуры в результате оптимизации геометрии димеров;

- сравнить энергии взаимодействия в димерах и величины характеристик ЭП в критических точках связей в межмолекулярном пространстве;

- количественно оценить межмолекулярные взаимодействия с участием фтора и сравнить характеристики связей для фрагментов C-F...X, где X = H, C, N, O между собой и с водородными связями N-H...N N-H...O, реализующимися в данных системах.

Экспериментальная часть

Объектами нашего теоретического исследования выступили шесть кристаллических структур полифторированных енаминоиноиданов, енаминоиноиденов и диазафлуорена, структура которых подтверждена методами РС А [9-11]. Интерес к данным структурам обусловлен особенностями формирования разнообразных специфических взаимодействий в кристаллах с участием атомов фтора.

Поскольку молекулярные структуры, полученные из данных рентгеноструктурного анализа, содержали элементы разупорядоченности, в особенности для атомов водорода, предварительно была произведена оптимизация геометрии димеров. Общее количество сформированных димеров составило 49. В 30 из них в межмолекулярных взаимодействиях принимают участие атомы водорода. Локализация равновесной геометрии димеров и изолированных молекул произведена посредством квантово-химических расчетов методом Кона-Шэма в приближении B3LYP/6-311G с помощью пакета программ РС GAMESS / Firefly version 7.1.G [12] на суперкомпьютерном кластере СКИФ-Урал.

Энергию взаимодействий в димере вычисляли как $\Delta E_{inter} = E_{dimer} - 2E_{monomers}$, где энергия димера и мономера представляет собой полную энергию, получаемую в результате локализации равновесной в димере геометрии.

Количественная оценка геометрических изменений, произошедшая в димерах при локализации равновесной геометрии произведена с помощью удобного критерия - среднеквадратичного отклонения расстояний, на которые произошло смещение атомов в результате оптимизации геометрии. Величина $RMSD_1$ позволяет сравнивать изменения позиций атомов при равенстве всех их весов, $w = 1$, $RMSD_{int}$ - изменения позиций только тех атомов, которые участвуют в межмолекулярных взаимодействиях. При этом веса остальных атомов при вычислении $RMSD_{int}$ принимались равными нулю: $w = 0$.

В том же приближении, что и оптимизация геометрии, для всех рассматриваемых структур димеров выполнены расчеты волновых функций, которые использовались для вычисления квантово-топологических характеристик ЭП, согласно теории Бейдера AIM [13]. Данный подход включает топологический анализ функции распределения электронной плотности $\rho(r)$, полученной с помощью квантово-химических расчетов. Найдены экстремумы электронной плотности, являющиеся критическими точками связей. Критические точки ЭП, характеризующие связь, обнаруживаются в структурах димеров в области межмолекулярных взаимодействий и определяются как взаимодействия по типу закрытых электронных оболочек. Локальная потенциальная энергия $V(r)$ определяет среднее эффективное поле, действующее на электрон в многоэлектронной системе. Лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho(r)$ связан с плотностями кинетической и потенциальной энергии в каждой точке системы: $-1/4\nabla^2\rho(r) = 2G(r) + V(r)$. Для исследуемых пар димеров рассчитаны значения ЭП $\rho(r_b)$, лапласиана ЭП $\nabla^2\rho(r_b)$, собственные числа матрицы Гессе ЭП $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, а также плотности полной $H(r_b) = V(r_b) + G(r_b)$, потенциальной $V(r_b)$ и кинетической $G(r_b)$ энергии электронов в экстремумах ЭП - критических точках, характеризующих связь. Все вычисления проведены с помощью пакета программ AIMPAC [6]. Для каждого димера найдены максимальные и средние значения квантово-топологических характеристик ЭП. Вместе со значениями энергий взаимодействий ΔE_{inter} и среднеквадратичными смещениями координат атомов в результате оптимизации $RMSD_1$ эти данные представлены в табл. 1.

Энергетические и квантово-топологические характеристики димеров пролифторированных соединений

№	Соединение	Типы межмолекулярных контактов в димерах	RMSD ₁	$\rho(r_b)_{\max}$	$G(r_b)_{\max}$	$V(r_b)_{\max}$	ΔE_{inter}
1	2	3	4	5	6	7	8
1	3-(1-амино-2,2,2-трифторэтилиден)-2-метилимино-1,1,4,5,6,7-гексафториндан	F...F, F...H	0,335	0,007	0,007	-0,003	-2,68
2		F...F, F...C	0,320	0,005	0,006	-0,003	-2,05
3		F...N, F...C, F...H	0,552	0,006	0,005	-0,001	-4,61
4		F...F, F...C	0,313	0,005	0,005	-0,003	-1,34
5		F...F, F...C	0,320	0,005	0,006	-0,003	-2,05
6		F...F, N...H	0,310	0,021	0,015	-0,001	-6,05
7		F...F, F...H	0,321	0,006	0,007	-0,002	-1,53
8	3-метиламино-2-метилимино-1,1,4,5,6,7-гексафториндан	F...F, F...H	0,278	0,005	0,005	-0,003	-1,33
9		F...F, F...C, F...H, C...C	0,297	0,008	0,007	-0,001	-4,03
10		F...F, F...C, F...H, C...C	0,298	0,008	0,007	-0,001	-4,02
11		F...F, F...N, F...C, F...H, C...C	0,386	0,005	0,006	-0,002	-2,75
12		F...F	0,308	0,006	0,007	-0,001	-2,16
13		F...H	0,324	0,006	0,006	-0,003	-2,86
14		O...H, F...O, F...H	1,152	0,026	0,023	-0,003	-
15	2-амино-3-гексафторинденилтрифторметилкетон	O...H, F...O, F...H	0,722	0,027	0,023	-0,004	-
16		F...F, F...C, F...H	1,225	0,013	0,012	-0,003	-5,69
17		F...F, F...C, F...H, O...C, C...C	0,787	0,007	0,007	-0,002	-3,02
18		F...F, F...C	0,384	0,005	0,005	-0,001	-3,02
19		F...F	0,089	0,005	0,006	-0,002	-0,73
20		F...F, F...C	0,474	0,006	0,006	-0,002	-1,66
21		F...F	0,549	0,005	0,006	-0,003	-0,73
22		F...H	0,770	0,010	0,009	-0,006	-3,00
23		F...F, F...C, F...H	1,592	0,012	0,011	-0,003	-4,06
24		F...F, F...C	1,520	0,005	0,005	-0,003	-1,52
25		F...H, C...O	1,351	0,011	0,010	-0,004	-5,00
26		F...F, F...C	0,748	0,007	0,008	-0,002	-2,37
1	2	3	4	5	6	7	8
27	3-(1-амино-2,2,2-трифторэтилиден)-2-имино-1,1,4,5,6,7-гексафториндан	F...F, F...C, C...N	0,610	0,004	0,004	-0,002	-2,56
28		F...F, F...H	0,647	0,012	0,010	-0,003	-4,36
29		F...F, F...H	0,649	0,005	0,006	-0,001	-1,86
30		F...F, F...C	1,472	0,006	0,006	-0,003	-2,18
31		F...H	1,679	0,010	0,008	-0,007	-2,60
32		F...F, F...C, F...H	0,655	0,008	0,008	-0,002	-4,02
33		F...F, F...H	0,655	0,012	0,010	-0,003	-4,36
34		F...F, F...H	1,121	0,012	0,010	-0,003	-3,44

1	2	3	4	5	6	7	8
35	3-(1-амино-2,2,2-трифторэтилиден)-1,1,4,5,6,7-гексафториндан-2-он	O...H, F...H	0,210	0,021	0,017	-0,003	-6,69
36		O...H, F...H	0,920	0,021	0,017	-0,003	-6,76
37		F...F, F...H	2,138	0,013	0,012	-0,003	-4,34
38		F...F	0,983	0,006	0,007	-0,003	-2,86
39		F...F	0,613	0,006	0,007	-0,003	-2,85
40		F...F, F...H	2,144	0,013	0,012	-0,003	-4,34
41		F...F, F...C	4,030	0,005	0,005	-0,002	-3,53
42	(2,4-бис(трифторметил)-5,6,7,8,9,9-гексафтор-1,3-диазафлуорен k13221	F...F, F...N, F...C, O...H, C...C	0,612	0,006	0,005	-0,002	-5,02
43		F...F, F...C	0,828	0,006	0,006	-0,001	-4,94
44		F...F, F...N, F...C	0,891	0,005	0,006	-0,002	-3,90
45		F...F, F...C	0,609	0,005	0,005	-0,003	-1,90
46		F...F, F...C	1,621	0,006	0,005	-0,002	-4,62
47		F...F, F...C	0,868	0,006	0,006	-0,002	-3,12
48		F...F, F...N, F...C	1,921	0,005	0,005	-0,001	-4,02
49	F...F, F...C	1,579	0,006	0,006	-0,002	-3,82	

Обсуждение результатов

Как известно, галогены в молекулярных кристаллах образуют агрегаты, в которых каждый атом имеет в своем ближайшем окружении один или несколько таких же атомов из соседних молекул. В исследованиях авторов [14] описаны следующие структурные особенности галоген-агрегации. Они могут быть конечными - f -агрегаты (двухатомные $f(2)$, трехатомные $f(3)$ и т. д.) и бесконечными в одном измерении - i^1 -агрегаты (цепочечные, ленточные, стержневые), в двух измерениях - i^2 -агрегаты (слои разнообразного строения) или трех измерениях - i^3 -агрегаты (каркасные). При этом контактирующими считаются атомы, расстояние между которыми превышает удвоенное значение ван-дер-ваальсова радиуса галогена более чем на 0,5 Å. Следует отметить, что при описании особенностей агрегации в кристаллах используют следующие характеристики: координационное число атома галогена по галогену и отклонение среднего расстояния до ближайших соседей от удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса [15].

В самом простом приближении межмолекулярные взаимодействия в димерах исследуемых нами полифторированных структур можно классифицировать как внутрислоевые, внутрислопные и межслопные (рис. 1). В первом случае, это взаимодействия, при которых обе молекулы принадлежат одному слою; во втором - одной стопке, в том числе, когда реализуются Γ - Γ -взаимодействия. Межслопные взаимодействия в нашем случае подразумевают пару молекул, принадлежащих соседним стопкам, либо расположенных друг к другу под углом, значимо отличным от нуля. Как демонстрирует рис. 1, а, внутрислоевые взаимодействий могут реализовываться либо за счет водородных связей, что характерно для производных инданона, либо за счет F...F-взаимодействий, присущих любой паре рассматриваемых молекул.

Другой способ классификации подразумевает выделение взаимодействий для атомов фтора, ковалентно связанных с углеродом ароматических колец $C_{Ar}-F...X$, либо входящих в состав метиленовой группы $C-F_2...X$, либо трифторметильной группы $CF_3...X$, где X = H, C, N, O - атомы соседней молекулы.

Обсуждая проблему стабильности структуры агломерата или, в нашем случае, димера, «вынуженного» из контекста кристаллической упаковки, а также принципы формирования взаимного расположения молекул, нельзя не коснуться вопросов соотношения таких величин, как энергия взаимодействия и «жесткость» контактов в структуре. По мнению авторов [16], «жесткость» контакта определяется не столько энергией межмолекулярного взаимодействия, сколько наличием достаточно высоких потенциальных барьеров, препятствующих существенному изменению их взаимного расположения. Оценку «жесткости» контактов авторы предлагают производить на основе степени геометрических изменений взаимного расположения контактирующих молекул, возникающих при минимизации энергии их взаимодействия.

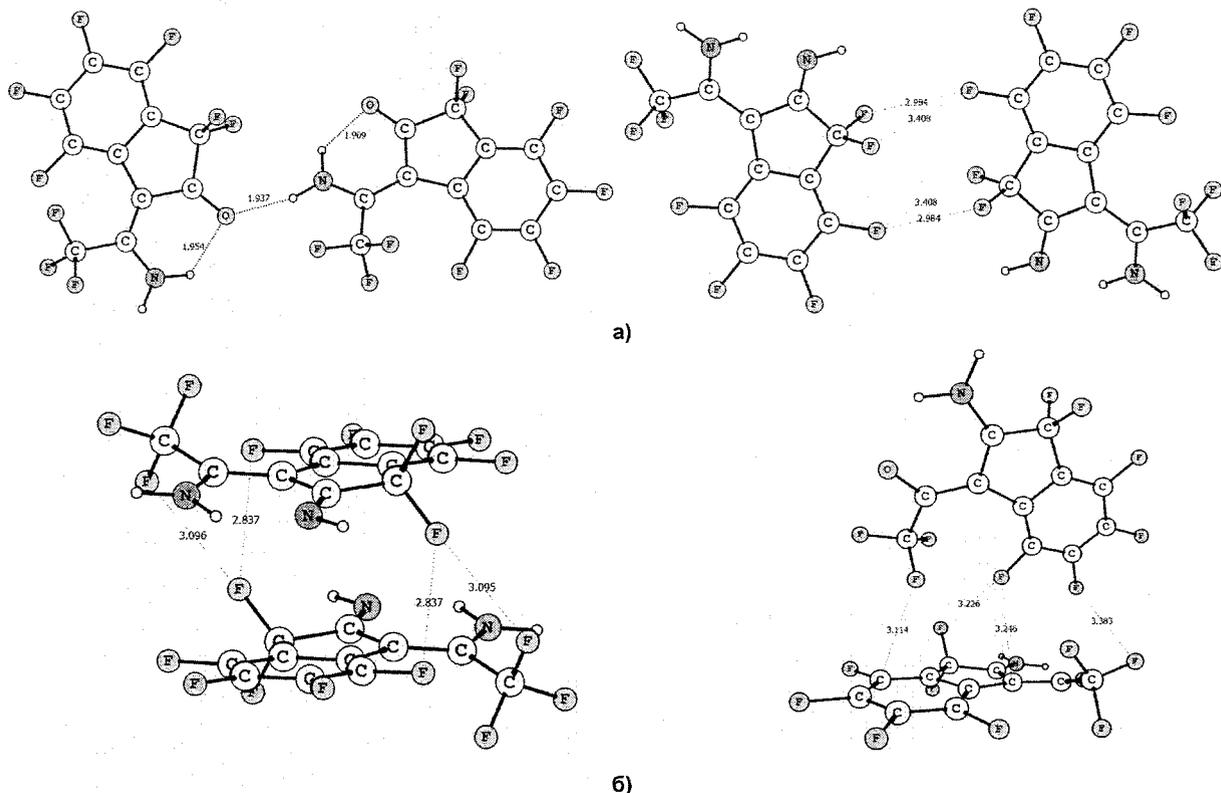


Рис. 1. Примеры внутрислоевых (а), внутрислоевых и межслоевых (б) взаимодействий в димерах

Следует отметить, что величины $\Delta D = D_{F...X} - D_{F...X}^{Cry}$, где $D_{F...X}^{Cry}$ - межъядерные расстояния в кристаллических структурах, установленные PCA, для большинства взаимодействий в нашей выборке являются отрицательными. Это связано с тем, что при оптимизации геометрии в ряде димеров наблюдается существенная перестройка взаимного расположения молекул и контактов, отвечающих таким взаимодействиям, становится больше. Однако, как показывает гистограмма на рис. 2, такая перестройка затрагивает контакты F...X и в существенно меньшей степени характерна для контактов F...F. Изменения длин межмолекулярных контактов при оптимизации для исследуемых нами структур димеров полифторароматических соединений нельзя назвать критическими, поскольку для 70 % контактов выборки значение ΔD по абсолютной величине не превышает 0,5 Å.

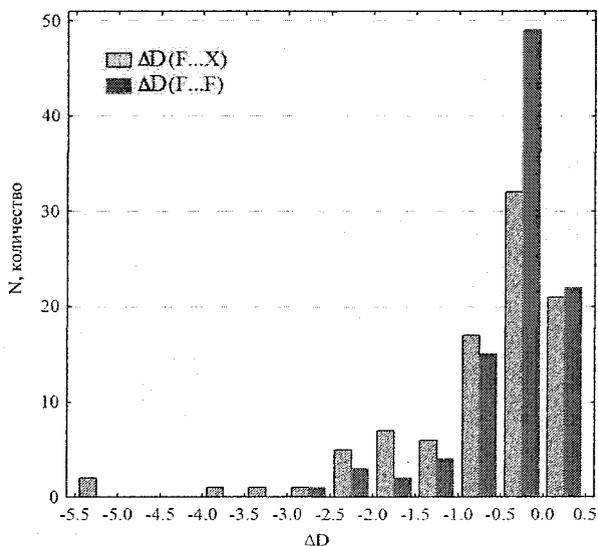


Рис. 2. Распределение изменений межъядерных расстояний (Å) при оптимизации геометрии в сравнении для контактов F...F и F...X

Мы воспользовались возможностью произвести количественную оценку геометрических изменений, произошедшую в димерах при локализации равновесной геометрии. В среднем по выборке, величины таких отклонений составляют $RMSD_1 = 0,84$ и $RMSD_{int} = 0,74$ Å, соответственно. Качественно сопоставление изменений геометрии структур для предельного (4,00 Å) и среднего значений $RMSD_{int}$ демонстрирует рис. 3. Выявлено, что не обнаруживается предпочтений и тенденций в большей или меньшей степени сохранять жесткость ориентации при сравнении внутрислоевых, внутрислоевых или межслоевых взаимодействий в димерах.

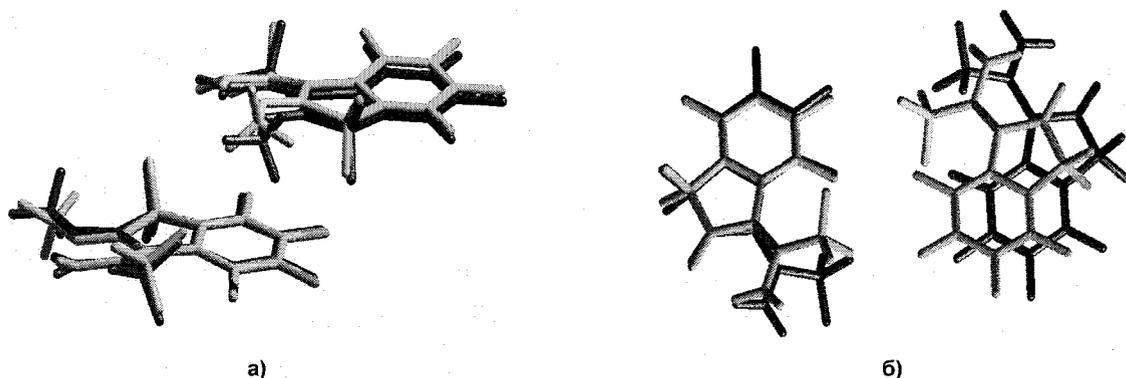


Рис. 3. Примеры изменений геометрии структуры димеров в случае малого значения $RMSD_{int} = 0,26$ (а) и для максимального наблюдаемого значения $RMSD_{int} = 4,00$ (б). Темным оттенком отмечена структура, наблюдаемая в кристалле, светлым – локализованная равновесная геометрия в димере

Все более популярным в последнее время для описания и оценки межмолекулярных взаимодействий, в том числе, с участием атомов фтора [17], становится использование квантово-топологических характеристик ЭП [18]. Вычисленные значения и характеристики ЭП в критических точках в межмолекулярном пространстве, являются зависимыми от сорта атомов, участвующих в этом связывании. В современных исследованиях [19] приведены количественные выражения характеристик ЭП в зависимости от межъядерных расстояний для разных рядов водородных связей, с меняющимися атомами-акцепторами протона. Для межмолекулярных взаимодействий авторами приводятся эмпирические зависимости, выражающие экспоненциальный характер спада ЭП в критических точках связей с ростом межъядерного расстояния.

В ряду изучаемых соединений нами исследовано поведение величин электронной плотности $\rho(r_b)$ плотностей потенциальной и кинетической энергий $V(r_b)$, $G(r_b)$ в критических точках, отвечающих взаимодействиям F...F, F...O, F...N, F...C, F...H. На рис. 4 показано индивидуальное для каждого сорта рассматриваемых контактов поведение величин $\rho(r_b)$, $V(r_b)$, $G(r_b)$ от межъядерных расстояний. Наибольший диапазон расстояний от 2,12 до 3,48 Å, в котором изменяются наблюдаемые величины, обнаруживается для F...F и F...H взаимодействий. Важно отметить, что изменение квантово-топологических характеристик ЭП для этих взаимодействий мы наблюдаем в довольно широком общем для них диапазоне межъядерных расстояний: от 2,65 до 3,19 Å. Установленные значения коэффициентов в соответствующих уравнениях вида (1)-(3), а также статистические характеристики линейных зависимостей наблюдаемых и вычисленных величин приведены в табл. 2.

$$\rho(r_b) = a \exp(-b D_{F...X}), \quad (1)$$

$$G(r_b) = a \exp(-b D_{F...X}), \quad (2)$$

$$V(r_b) = a \exp(-b D_{F...X}). \quad (3)$$

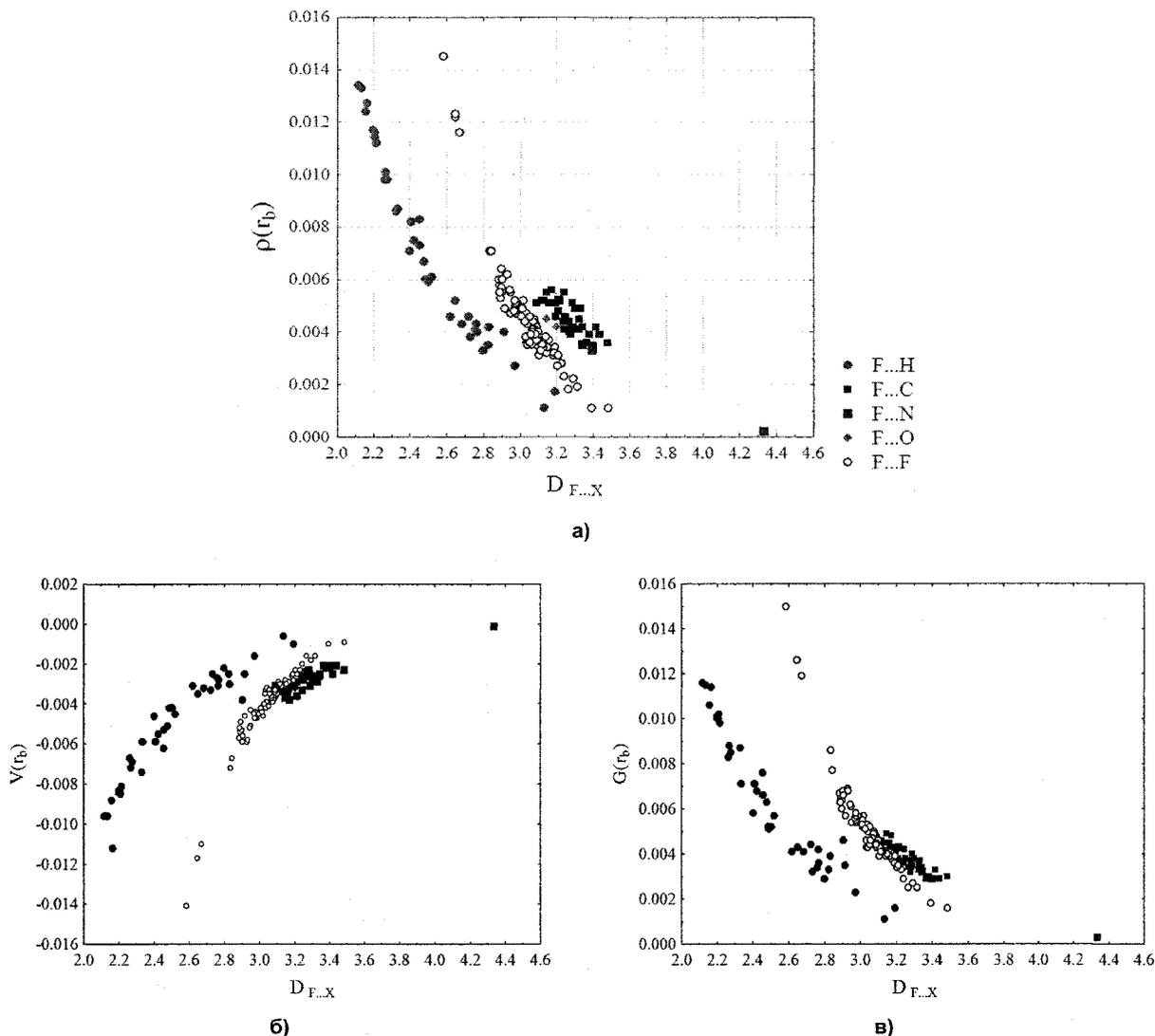


Рис. 4. Изменение электронной плотности ЭП (а), плотности потенциальной энергии (б), плотности кинетической энергии электронов (в) в критических точках связей, отвечающих межмолекулярным взаимодействиям C–F...X

Таблица 2

Значения параметров и статистические характеристики взаимосвязи квантово-топологических характеристик ЭП и межъядерных расстояний в уравнениях

Контакт, (число контактов)	Уравнение, отклик	Диапазон расстояний F...X, Å	a	b	Коэффициент линейной корреляции R	Диапазон отклонений Δ , ат. ед.
F...F (125)	(1) $\rho(r_b)$	2,65÷3,48	8,991	-2,515	0,958	-0,0010÷0,0007
F...H (47)	(1) $\rho(r_b)$	2,12÷3,19	0,749	-1,896	0,985	-0,0009÷0,0024
F...F (125)	(2) $G(r_b)$	2,65÷3,48	4,639	-2,252	0,972	-0,0009÷0,0007
F...H (47)	(2) $G(r_b)$	2,12÷3,19	0,576	-1,840	0,980	-0,0011÷0,0018
F...F (125)	(3) $V(r_b)$	2,65÷3,48	-16,303	-2,746	0,972	-0,0006÷0,0009
F...H (47)	(3) $V(r_b)$	2,12÷3,19	-0,700	-2,001	0,973	-0,0021÷0,0011

Скорость роста электронной плотности $\rho(r_b)$ и плотности кинетической энергии $G(r_b)$ в результате сокращения межъядерного расстояния F...F ощутимо выше, чем в случае F...H контактов. Наибольшего значения величина $\rho(r_b)_{F...F} = 0,012$ ат. ед. достигает при межъядерном расстоянии 2,65 Å, на этом же расстоянии величина $\rho(r_b)_{F...H} = 0,005$ ат. ед., т. е. почти вдвое ниже. Высокие коэффициенты линейных корреляций исходных и прогнозируемых по уравнениям (1)-(3) значений квантово-топологических характеристик ЭП позволяют обоснованно использовать

предложенные уравнения для экстраполяции данных на новые диапазоны межъядерных расстояний. Диапазоны отклонений Δ , представляющие собой разницу найденных и вычисленных по данным уравнениям значений, низки и лежат на границе точности экспериментального определения данных величин.

Предлагаемая методология представляется полезной, поскольку наблюдаемые в кристалле расстояния не всегда сохраняются в процессе локализации равновесной геометрии. Таким образом, полученные величины квантово-топологических характеристик ЭП могут быть скорректированы с учетом межмолекулярных расстояний в кристалле. Полученные значения величин, в свою очередь, могут быть полезны для более точного описания характеристик взаимодействий и восстановления взаимосвязей с полезными экспериментальными данными.

Значения вычисленных энергий взаимодействий в димерах ΔE_{inter} лежат в диапазоне от -0,73 до -10,44 ккал/моль. Данные расчеты велись без коррекции ошибки суперпозиции базисного набора BSSE [20]. Наиболее низкие отрицательные значения энергий взаимодействий принадлежат димерам с типичными водородными связями O...H, N...H. В среднем, для них величина межъядерных расстояний $D_{O...H}$ в нашей выборке составляет $1,96 \pm 0,08 \text{ \AA}$. В случае самых энергетически выгодных взаимодействий с участием атомов фтора F...F, F...H, энергия ΔE_{inter} достигает -5,69 ккал/моль. Наикратчайший наблюдаемый в данных структурах контакт F...F составляет $2,84 \text{ \AA}$ и принадлежит взаимодействиям $C_{Ar}-F...F-C_{Ar}$ двух соседних фторарильных колец. Наикротчайшее F...F расстояние не принадлежит димеру с наименьшей энергией взаимодействия.

Полученные величины хорошо соотносятся с описанными в литературе данными о расчетных и экспериментально полученных энергиях взаимодействий с участием фтора. Сравнение энергий межмолекулярных взаимодействий с помощью димерного подхода для арилнезамещенных и перфторированных структур дисульфиниламиноаренов, выполненное нами ранее, дает тот же диапазон значений [21]. В работе [22] приводятся расчетные значения энергии взаимодействия для заряженных систем $(C_6F_6)_2^-$ и $(C_6F_6)_2^+$, в том числе при различной взаимной ориентации префторбензольных колец. Так, например, для стопочных димеров с симметрией D_{6h} , стопочных со смещением (C_{2h}) и T-образных димеров (C_{2h}) вычисленные значения энергий изменяются от -8,9 до -13,6 ккал/моль. Эти данные сопоставляются с экспериментальными значениями энтальпий ассоциаций, измеренных [23] и лежащих для этих же систем в диапазоне от -7,2 до -10,4 ккал/моль. В этой же работе для незаряженных систем приводятся менее высокие значения расчетных энергий взаимодействия, изменяющиеся в зависимости от взаимной ориентации перфторированных колец бензола или нафталина от -1,60 до -5,82 ккал/моль. Малые значения полных энергий для систем со слабыми взаимодействиями H3C-F...H-CN3 обстоятельно обсуждаются в работе [24]. Авторами приводится значение -0,46 ккал/моль, вычисленное с поправкой на BSSE в приближении MP2/aug-cc-pVTZ при существенном для данного сорта связи межъядерном расстоянии F...H 2,56 А. Сравнительно низкие значения энергии стабилизации в комплексах со множественными взаимодействиями F...H приводятся в работе [25]. Вычисленные в приближении MP2/aug-cc-pVTZ, энергии стабилизации в комплексах $NH_2F-(HF)_n$ и $NHF_2-(HF)_n$, где $n = 2$ или 3, а фтор - донор протона, составляют от -4,1 до -9,4 ккал/моль. Этот результат наилучшим образом согласуется с диапазоном полученных нами значений энергий, при этом также для систем, включающих от трех и более межмолекулярных контактов F...H и F...F.

Отметим, что вычисленная величина энергии взаимодействия для рассматриваемых структур никак не связана с типом димера, определяющим взаимное расположение молекул в паре. Например, межстопочные взаимодействия могут включать водородную связь и характеризоваться более низкими значениями ΔE_{inter} , а взаимодействия, соответствующие внутрислоевым - более высокими, чем внутрестопочные. Таким образом, вероятно, энергия взаимодействия для пары молекул в большей степени определяется набором атом-атомных сокращенных контактов, по сравнению с типом мотива и укладки в кристалле, из контекста которого была выделена рассматриваемая пара молекул. Также установлено, что величины $RMSD_1$ и $RMSD_{int}$, призванные косвенно характеризовать жесткость контактов, количественно не связаны с вычисленными энергиями взаимодействий в димерах ΔE_{inter} .

Для выявления наличия количественной взаимосвязи локальных характеристик электронной плотности для взаимодействий F...X и X...H, где X = F, O, N с величинами энергий ΔE_{inter} в димерах проанализированы суммы, средние и максимальные значения величин $\rho(r_b)$, $V(r_b)$ $G(r_b)$.

Суммирование или выбор максимального значения велось по количеству критических точек ЭП в межмолекулярном пространстве каждого димера, т. е. среди всех сортов наблюдаемых контактов. В результате регрессионного анализа установлено, что наиболее высокий коэффициент корреляции наблюдается для взаимосвязи E_{inter} и максимального из наблюдаемых в каждом димере значения плотности кинетической энергии электронов $G(r_b)_{max}$ в критических точках связей, отвечающих межмолекулярным взаимодействиям. Величина коэффициента корреляции составила 0,83, графическое выражение зависимости приведено на рис. 5. Среди локальных плотностей кинетической энергии $G(r_b)$ естественно выделяются значения, соответствующие типичным водородным связям О...Н, N...Н. Такие связи характеризуются низкими значениями ΔE_{inter} и сравнительно высокими значениями $G(r_b)$. Водородные связи с участием фтора F...Н имеют значения $G(r_b)$ в диапазоне от 0,006 до 0,012 ат. ед. Плотность локальной кинетической энергии в критических точках взаимодействий F...F характеризуется еще более низким диапазоном: от 0,004 до 0,008 ат. ед. В это же время, диапазон энергий взаимодействия ΔE_{inter} в димерах для F...F и F...Н контактов остается общим.

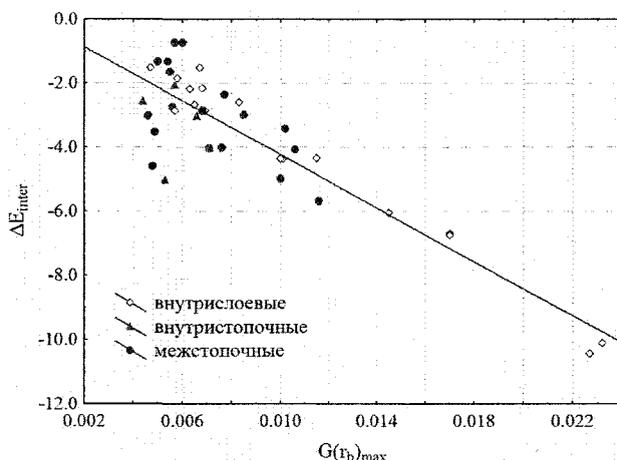


Рис. 5. Взаимосвязь величин энергий взаимодействий в димерах (ккал/моль) и максимальных значений плотностей кинетической энергии электронов (ат. ед.) в критических точках в межмолекулярном пространстве

Следует признать, что количественная взаимосвязь топологических характеристик ЭП с энергией взаимодействия ΔE_{inter} прослеживается основным образом для димеров с водородной связью. Энергия ΔE_{inter} в димерах, включающих только F...F контакты, становится зависимой от других факторов: например, от количества таких контактов между соседними молекулами. Этот тезис можно проиллюстрировать на примере сравнения взаимодействий, включающих до десятка F...F контактов в димере 3-метиламино-2-метилиминогексафториндана, где $\Delta E_{inter} = -2,16$ ккал/моль и трех контактов F...F в димере 2-амино-3-гексафтор-инденил-трифторметилкетона с $\Delta E_{inter} = -0,73$ ккал/моль. В последнем случае мы наблюдаем слабые взаимодействия между трифторметильной и дифторметиленовой группами. Тем не менее, здесь сравнительно длинные контакты F...F сохраняются в ходе оптимизации и характеризуется этот димер, как имеющий самую высокую энергию в выборке. Таким образом, количественное описание энергии взаимодействия в димерах, основанное на использовании локальных свойств ЭП, должно уточняться для каждого сорта рассматриваемого взаимодействия и, вероятно, не только на уровне параметров линейных зависимостей.

Заключение

На примере димерного подхода для ряда полифторированных молекулярных кристаллов показано, что проблема корректного учета электронной плотности в критических точках межмолекулярных взаимодействий F...F и F...Н, связанная с изменением геометрии при оптимизации, может быть решена путем использования количественных зависимостей топологических характеристик электронной плотности от межъядерных расстояний. Параметры в уравнениях количественных зависимостей могут быть установлены для каждого вида химической связи или межмо-

лекулярного взаимодействия. Предложены виды таких уравнений для F...F и F...H контактов в молекулярных кристаллах полифторированных енаминоиминоинданов, енаминоиминоинденов и диазафлуоренов.

Выявлено, что вычисленные величины энергии взаимодействия в димерах не связаны с «жесткостью» контакта и типом димера - расположением пары молекул в одной плоскости или принадлежащих одной стопке в кристалле.

Продемонстрирована взаимосвязь между энергией взаимодействия в димере, которая изменяется в рассмотренном ряду от -0,73 до -10,44 ккал/моль и максимальными значениями энергетических топологических характеристик экстремумов электронной плотности, отвечающих межмолекулярным взаимодействиям F...F, F...H и O...H, N...H.

Таким образом, димерный подход, при котором для оценки межмолекулярных взаимодействий рассматривается вся совокупность пар соседних в кристалле молекул, позволяет получить представления об энергетических характеристиках взаимодействий в молекулярном кристалле и не является препятствием для корректного учета топологических характеристик электронной плотности при использовании процедуры оптимизации геометрии димера.

Литература

1. Leroux, F. α -Fluorinated Ethers, Thioethers, and Amines: Anomerically Biased Species / F. Leroux, P. Jeschke, M. Schlosser // *Chemical Reviews*. - 2005. - Vol. 105 (3). - P. 827-856.
2. Reichenbacher, K. Fluorine in crystal engineering - "the little atom that could" / K. Reichenbacher, H.I. Suss, J. Hulliger // *Chem. Soc. Rev.* - 2005. - Vol. 34. - P. 22-30.
3. Зоркий, П.М. Критический взгляд на основные понятия химии. Химическое и физическое взаимодействие атомов. Специфические молекулярные контакты / П.М. Зоркий // *Рос. хим. журн.* - 1996. - Т. 40. - С. 5-25.
4. Roy Choudhury, A. How Realistic Are Interactions Involving Organic Fluorine in Crystal Engineering? Insights from Packing Features in Substituted Isoquinolines / A. Roy Choudhury, T.N. Guru Row // *Crystal Growth & Design*. - 2004. - Vol. 4. - № 1. - С 47-52.
5. Dunitz, Jack. D. Molecular Pair Analysis: C-H...F Interactions in the Crystal Structure of Fluorobenzene and Related Matters / Jack. D. Dunitz, W. Bernd Schweizer // *Chem. Eur. J.* - 2006. - Vol. 12. - P. 6804-6815.
6. Bader, F.W. AIM2000 Program Package Ver. 2.0 / F.W. Bader, F. Biegler-Konig, J. Schonbohm. Bielefeld, Germany: 2002. - University of Applied Sciences.
7. Determination of covalent bond orders and atomic valence indices using topological features of the experimental electron density / V.G. Tsirelson, E.V. Bartashevich, A.I. Stash, V.A. Potemkin // *Acta Cryst.* - 2007. - Vol. 63. - P. 142-150.
8. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities / E. Munoz, A.M. Benito, L.C. Estepa et al. // *Chem. Phys. Lett.* - 1998. - Vol. 285, № 3. - P. 170-173.
9. Синтез, молекулярная и кристаллическая структура полифтор-1,3-диазафлуоренов / В.М. Карпов, В.Е. Платонов, И.П. Чуйков и др. // *Журн. орган. химии.* - 2004. - Т. 40, № 3. - С. 448-452.
10. Рентгеноструктурное исследование монокристаллов комплексов 3-(1-амино-2,2,2-трифторэтилиден)-2-имино-1,1,4,5,6,7-гексафториндана с диоксаном, пиразином, пиридином / Т.В. Рыбалова, В.М. Карпов, В.Е. Платонов, Ю.В. Гатилов // *Журн. структур. химии.* - 2007. - Т. 48, № 2. - С. 318-324.
11. Синтез, молекулярная и кристаллическая структура 3-(1-амино-2,2,2-трифторэтилиден)-2-имино-1,1,4,5,6,7-гексафториндана и его N-метил- и N,N'-диметилпроизводных / В.М. Карпов, В.Е. Платонов, Т.В. Рыбалова, Ю.В. Гатилов // *Журн. структур. химии.* - 2006. - Т. 47, № 3. - С. 532-539.
12. Granovsky, A. -2003. -<http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
13. In Atoms in Molecules: A Quantum Theory; The International Series of Monographs of Chemistry / R.F.W. Bader, J. Halpen, M.L.H. Green et al. - Clarendon Press: Oxford, UK, 1990.
14. Гринева, О.В. Изоструктурность и неизоструктурность в рядах галогенорганических кристаллических веществ. Строение галоген-агрегатов / О.В. Гринева, П.М. Зоркий // *Журн. структур. химии.* - 2001. - Т. 42, № 1. - С. 21-30.

15. Гринева, О.В. Энергия межмолекулярного взаимодействия в кристаллах хлорсодержащих органических соединений / О.В. Гринева, П.М. Зоркий // Журн. физ. химии. - 1998. - Т. 72, № 4. - С. 714-720.
16. Исследование устойчивости молекулярных агломератов в молекулярных кристаллах / А.В. Малеев, Б.Б. Седов, И.К. Житков, В.Г. Рау // Журн. структур, химии. - 2007. - Т. 48, № 1. - С. 148-152.
17. About the evaluation of the local kinetic, potential and total energy densities in closed-shell interactions / E. Espinosa, I. Alkorta, I. Rozas et al. // Chem. Phys. Lett. - 2001. - Vol. 336. - P. 457-461.
18. Checinska, L. F-H...F-C hydrogen bonds - The influence of hybridization of carbon atom connected with F-acceptor on their properties / L. Checinska, S.J. Grabowski // Chemical Physics. - 2006. - Vol. 327. - P. 202-208.
19. Universal Features of the Electron Density Distribution in Hydrogen-Bonding Regions: A Comprehensive Study Involving H...X (X = H, C, N, O, F, S, Cl, π) Interactions / I. Mata, I. Alkorta, E. Molins, E. Espinosa // Chem. Eur. J. - 2010. - Vol. 16. - P. 2442-2452.
20. Gianinetti, E. Modification of Roothan Equations to Exclude BSSE from Molecular Interaction Calculations / E. Gianinetti, M. Raimondi, E. Tornaghi // J. Quantum Chem. - 1996. - Vol. 60. - P. 157.
21. Теоретическое исследование межмолекулярных взаимодействий в кристаллах замещенных дисульфиниламиноаренов / Е.В. Барташевич, Д.К. Никулов, Е.А. Шманина, А.И. Локтев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». - 2009. - Вып. 1. - № 12. - С. 10-17.
22. Lorenzo, S. Supramolecular potentials and embraces for fluorous aromatic molecules / S. Lorenzo, G.R. Lewis, Ia. Dance // New J. Chem. - 2000. - Vol. 24. - P. 295-304.
23. Hiraoka, K. Stabilities and structures of hexafluorobenzenes (C₆F₆~(C₆F₆) and C₆P₆⁺(C₆P₆)) / K. Hiraoka, S. Mizuse and S. Yamabe // J. Phys. Chem. - 1990. - Vol. 94. - P. 3689.
24. D'Oria, E. On the hydrogen bond nature of the C-H...F interactions in molecular crystals. An exhaustive investigation combining a crystallographic database search and ab initio theoretical calculations / E. D'Oria and J.J. Novoa // CrystEngComm. - 2008. - Vol. 10. - P. 423-436.
25. Karpfen, A. The interaction of fluoramines, fluorophosphines and fluoroarsines with hydrogen fluoride clusters (HF)_n: Model studies on blue-shifted hydrogen bonds / A. Karpfen // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. - 2005. - Vol. 757. - P. 203-215.

Поступила в редакцию 6 сентября 2010 г.

DIMER'IC APPROACH IN DESCRIPTION OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN CRYSTALS OF POLYFLUORINATED STRUCTURES

Theoretical research of intermolecular interactions with participation of atoms of fluorine for polyfluorinated diazafluoren, enaminoindens and enaminoindans which forming molecular crystals is fulfilled. Energy of intermolecular interactions in pairs of neighbor molecules in a crystal is estimated. Correlation of interactions energy in dimers with quantum-topological characteristics of electronic density in bond critical points for F...F, F...H and O...H contacts is executed.

Keywords: polyfluorinated structures, molecular crystals, intermolecular interactions, quantum-topological analyzes of electron density, theory AIM.

Bartashevich Ekaterina Vladimirovna - PhD (Chemistry), Associate professor, Organic Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Барташевич Екатерина Владимировна - кандидат химических наук, доцент, кафедра органической химии, ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, проспект им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: kbartash@yandex.ru

Shmanina Elena Alexandrovna - Postgraduate Student, Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia, 454080.

Шманина Елена Александровна - аспирант, кафедра физической химии, ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, Челябинск, проспект им. В. И. Ленина, 76.

E-mail: shmelenok_1808@mail.ru