

УДК 548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА 9-(5,5-ДИМЕТИЛ-2,4,5,6-ТЕТРАГИДРО-1Н-ФЕНАЛЕН-2-ИЛ)-5,5,9-ТРИМЕТИЛ-5,6,8,9-ТЕТРАГИДРОЦИКЛОПЕНТА[А]ФЕНАЛЕН-10(4Н)-ОНА

А.М. Банару*, А.Ф. Смольяков

*(кафедра физической химии; *e-mail: banaru@phys.chem.msu.ru)*

Методом рентгеноструктурного анализа исследованы кристаллы 9-(5,5-диметил-2,4,5,6-тетрагидро-1Н-фенален-2-ил)-5,5,9-триметил-5,6,8,9-тетрагидро-циклопента[а]фенален-10(4Н)-она. В атом-атомном приближении в кристаллической структуре выполнен расчет энергии межмолекулярного взаимодействия. Установлены характер структуры и структурный подкласс.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, энергия межмолекулярного взаимодействия, структурный подкласс, критическое координационное число.

Органические соединения кристаллизуются преимущественно в низших сингониях (триклинной, моноклинной, ортогональной) [1, 2]. Согласно давним выводам Китайгородского [3], молекулярные кристаллы, построенные на слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействиях, склонны к плотным молекулярным упаковкам. К элементам симметрии, которые наилучшим образом сочетаются с плотной упаковкой, относятся плоскости скользящего отражения, винтовые оси 2_1 и центр инверсии [4]. Перечисленные элементы симметрии являются элементами второго порядка, поэтому формируются преимущественно кристаллы тех сингоний, где нет элементов симметрии порядка выше двух, т.е. сингоний низшей категории симметрии. Более чем в 80% случаев органическая молекула сохраняет при кристаллизации свою центросимметричность (если ее наивысшая симметрия центросимметрична), при этом другие элементы симметрии молекулы переносятся в кристалл гораздо реже [5], и ее конформация в кристалле становится низкосимметричной.

Молекулы «не знают» пространственных групп, и их взаимное расположение в кристалле зависит от симметрии потенциального поля вокруг молекулы, причем это поле стационарно только у очень жестких молекул, а у гибких меняется в процессе кристаллизации. Считается, что итоговое взаимное расположение и итоговые конформации молекул должны отвечать минимуму свободной энергии кристалла, однако чаще (с учетом того, что объем кристаллической фазы меняется незначительно) говорят о минимуме потенциальной энергии [6].

П.М. Зоркий рассматривал кристалл как иерархическое объединение молекулярных агло-

мератов (островных, цепочечных, слоистых) [7]. Эти агломераты выделяются в кристаллической структуре на основе анализа энергии межмолекулярного взаимодействия и ее вклада в общую энергию кристалла. Принято считать, что структура слоистая, если на рассматриваемые слои приходится, по крайней мере, половина общей энергии кристалла (минимальная эффективность слоев равна 50%); структура является цепочечной, если на молекулярную цепь приходится хотя бы треть общей энергии (минимальная эффективность цепей 33%), а димеры в структуре могут быть выделены, если их энергия составляет хотя бы одну шестую часть общей энергии (минимальная эффективность димеров 17%). Предполагается, что при равных возможностях кристалл формируется с наименьшим числом объединений агломератов неодинаковой размерности. Например, если данная пространственная группа допускает вариант, при котором молекулы за счет одного сильного межмолекулярного контакта объединяются в слои, а затем слои за счет второго, менее сильного контакта объединяются в трехмерную структуру, то этот вариант предпочтительнее того, в котором сначала молекулы объединяются в цепь, затем цепи объединяются в слой и лишь после этого слои формируют каркас [6]. Разумеется, здесь речь идет не о стадиях кристаллизации как таковых, а только о наблюдаемом результате. Если бы молекулярные цепи в описанном примере оказались энергетически выгоднее слоев, то вряд ли эти слои в итоге сформировались бы, и, вероятнее всего, у кристалла была бы другая пространственная группа.

Наименьшее число уникальных межмолекулярных контактов, достаточных для образования кристалла, называется его критическим координа-

ционным числом (ККЧ) [8, 9]. Это число зависит от пространственной группы кристалла и от типа занятых молекулами систем симметрически эквивалентных позиций, т.е. от *структурного класса* кристалла. ККЧ показывает наименьшее число агломератов различной размерности в *структурном подклассе* кристалла [7]. ККЧ кристалла, в котором молекулы занимают единственную общую систему эквивалентных позиций, является инвариантом пространственной группы. В настоящей работе мы ищем ответ на вопрос, совпадает ли ККЧ с числом наиболее сильных межмолекулярных контактов в конкретной кристаллической структуре. Объект исследования во многом случаен: исследуемое вещество было получено на кафедре органической химии старшим научным сотрудником В.В. Измером на одной из промежуточных стадий синтеза новых лигандов для металлоорганических комплексов, которые пробуются в качестве катализаторов полимеризации олефинов. Это вещество обладает типичными чертами кристаллических структур небольших органических молекул, поэтому мы включили его в наш расчет.

Экспериментальная часть

Рентгеноструктурный анализ 9-(5,5-диметил-2,4,5,6-тетрагидро-1*H*-фенален-2-ил)-5,5,9-триметил-5,6,8,9-тетрагидроциклопента[*a*]фенален-10(4*H*)-она (A) выполнен на автоматическом дифрактомере «Bruker SMART APEX II» с координатным детектором [10] (MoK α , графитовый монохроматор, ω -сканирование) при температуре 120 К. Полуэмпирический учет поглощения проводили по программе SADABS [11]. Структура расшифрована прямыми методами и уточнена по F^2 -полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Все атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели «наездника». Все расчеты выполнены на персональном компьютере с использованием комплекса программ SHELXTL [12]. Параметры эксперимента приведены в табл. 1, координаты атомов – в табл. 2, молекулярная структура соединения A представлена на рис. 1.

Методика расчета

Значения энергии межмолекулярного взаимодействия вычисляли с помощью программы Mercury [13] в атом-атомном приближении:

$$U_{\text{ММ}} = \sum \varphi_{ij},$$

где i и j – индексы атомов, относящихся к разным молекулам. В расчете использовали атом-атомные

потенциалы 6-exp с параметрами Филиппини–Гавецотти [14], в которых неявно учитываются и электростатические взаимодействия:

$$\varphi_{ij} = -Cr_{ij} + A\exp(-Br_{ij}).$$

Величину полной энергии U_{Σ} находили суммированием энергии парных взаимодействий $U_{\text{ММ}}$ как энергию выхода исходной молекулы из кристалла в расчете на 1 моль вещества. В расчет включаются 200 самых сильных взаимодействий, что обеспечивает пренебрежимо малую ошибку обрыва ряда при суммировании (менее 0,1%). Для характеристики молекулярных агломератов рассчитывали их эффективность, которая выражается отношением $U_{\text{агл}}/U_{\Sigma}$, где $U_{\text{агл}}$ – суммарная энергия взаимодействия некоторой молекулы, входящей в агломерат, со всеми иными его молекулами.

Обсуждение результатов

Молекула A хиральна, так как содержит асимметрический атом C(1), и при этом образует оптически неактивный кристалл (рацемат). В молекуле есть два больших полициклических фрагмента, которые скрещиваются почти под прямым углом.

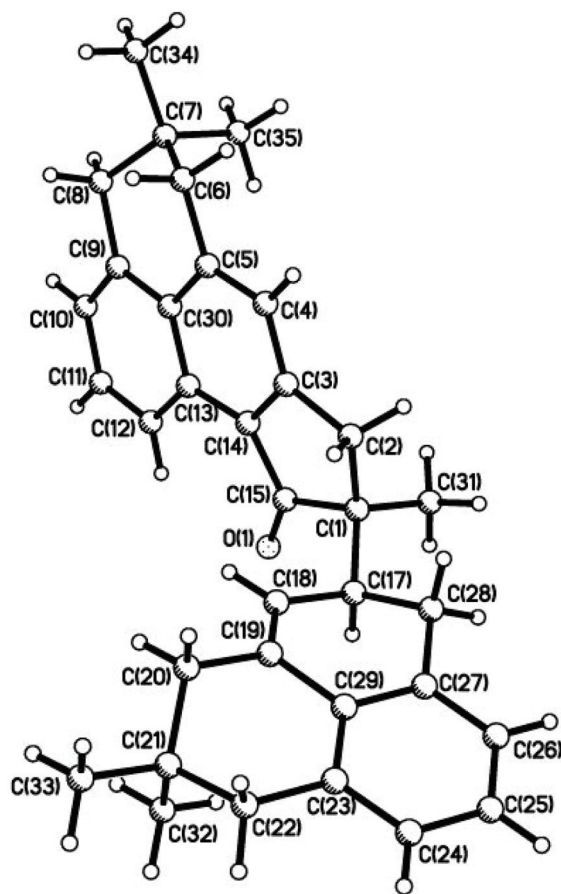


Рис. 1. Молекулярная структура соединения A

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные для соединения А и параметры эксперимента

Эмпирическая формула	C ₃₄ H ₃₆ O
M _r	460,63
Сингония	Моноклинная
a, Å	15,2578(7)
b, Å	11,7041(6)
c, Å	29,8900(14)
α, град	90
β, град	94,7400(10)
γ, град	90
V, Å ³	5319,5(4)
Пространственная группа	C2/c
Z	8
F(000)	1984
ρ _{выч} , г/см ³	1,150
μ(MoK _α), мм ⁻¹	0,067
2θ _{макс} , град	54
Экспериментальные интервалы hkl	-19 ≤ h ≤ 19, -14 ≤ k ≤ 14, -38 ≤ l ≤ 38
Число измеренных отражений	26916
Число независимых отражений	5814
R _{int}	0,0435
Число отражений с F > 4σ(F)	4373
Число параметров	321
wR ₂	0,1362
R ₁ (F > 4σ(F))	0,0511
S	1,034
Остаточная электронная плотность, e·Å ⁻³ (d _{мин} /d _{макс})	0,391/-0,169

Значение двугранного угла между плоскостями только ароматических фрагментов C(23)C(24)C(25)C(26)C(27)C(29) и C(13)C(14)C(3)C(4)C(5)C(30)C(9)C(10)C(11)C(12) (рис. 1) составляет 81,6°. В то же время угол между средними плоскостями больших полициклических фрагментов (с тремя и четырьмя углеродными циклами, соответственно) равен 81,4° (отличие незначительное). Такая геометрия способствует образованию димера, в котором указанные фрагменты

у двух молекул тесно взаимодействуют, о чем будет сказано ниже.

Кристаллы А относятся к пространственной группе C2/c моноклинной сингонии, Z = 8(1), т.е. все молекулы занимают единственную общую систему эквивалентных позиций. Ближайшая к началу координат молекула (внутри элементарной ячейки) образует наиболее прочный контакт с молекулой, симметрически связанной с ней посредством поворотной оси 2 (0, y, 1/4), и образует димер (U_{мм} = -99,1 кДж/моль), показанный на рис. 2.

В димере реализованы наиболее сильные парные межатомные взаимодействия: C(20)...C(30), C(9)...C(20), C(2)...C(4), C(8)...C(23), C(8)...C(29) с расстоянием около 3,9 Å и φ = -0,39 кДж/моль. Всего в димере 57 довольно сильных взаимодействий C...C с |φ| ≥ 0,30 кДж/моль, из которых почти все дублированы поворотной осью (28 пар эквивалентных взаимодействий), и лишь взаимодействие C(4)...C(4) 4,0 Å (φ = -0,37 кДж/моль) не дублируется, так как пересекает поворотную ось. Самое сильное взаимодействие C...H лишь 105-е по значению межатомного потенциала (C(6)...H2A, φ = -0,21 кДж/моль), а самое сильное взаимодействие C...O лишь 561-е (O(1)...C(20), φ = -0,04 кДж/моль). Последнее связано с тем, что атомы O фактически вывернуты кнаружи димера. Всего в энергию димера включен 5041 межатомный потенциал (с учетом эквивалентных пар), из которых только 11 не аттрактивны (φ > 0). При этом 1906 взаимодействий незначительны (|φ| < 1 Дж/моль).

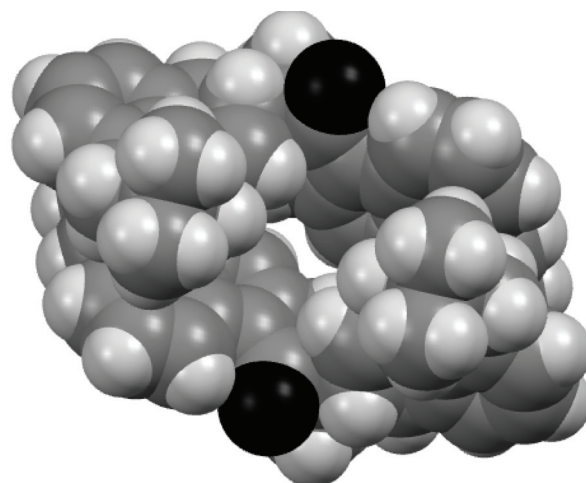


Рис. 2. Шаровая модель димера в кристаллической структуре А в ван-дер-ваальсовых радиусах по Бонди [15] (проекция вдоль оси b)

Т а б л и ц а 2

Координаты неводородных атомов ($\times 10^4$) и параметры их изотропных смещений ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для соединения А

Атом	x	y	z	U_{eq}
O(1)	3093(1)	4212(1)	2299(1)	34(1)
C(1)	2560(1)	5742(1)	2758(1)	25(1)
C(2)	1705(1)	6445(2)	2681(1)	29(1)
C(3)	1372(1)	6197(1)	2203(1)	25(1)
C(4)	685(1)	6761(2)	1950(1)	28(1)
C(5)	463(1)	6447(2)	1513(1)	26(1)
C(6)	-276(1)	7021(2)	1235(1)	31(1)
C(7)	-87(1)	7156(2)	743(1)	28(1)
C(8)	74(1)	5955(2)	563(1)	29(1)
C(9)	754(1)	5278(2)	848(1)	25(1)
C(10)	1212(1)	4406(2)	667(1)	29(1)
C(11)	1848(1)	3775(2)	926(1)	28(1)
C(12)	2051(1)	4041(1)	1369(1)	25(1)
C(13)	1609(1)	4944(1)	1570(1)	23(1)
C(14)	1822(1)	5316(1)	2021(1)	22(1)
C(15)	2544(1)	4958(1)	2343(1)	25(1)
C(17)	2594(1)	5016(1)	3191(1)	23(1)
C(18)	1811(1)	4240(1)	3194(1)	24(1)
C(19)	1478(1)	3881(1)	3571(1)	22(1)
C(20)	714(1)	3071(2)	3575(1)	25(1)
C(21)	893(1)	2115(1)	3922(1)	23(1)
C(22)	1058(1)	2680(1)	4385(1)	24(1)
C(23)	1721(1)	3636(1)	4404(1)	21(1)
C(24)	2144(1)	3972(2)	4813(1)	25(1)
C(25)	2734(1)	4874(2)	4836(1)	27(1)
C(26)	2918(1)	5446(2)	4449(1)	25(1)
C(27)	2510(1)	5125(1)	4035(1)	22(1)
C(28)	2667(1)	5766(2)	3611(1)	24(1)
C(29)	1906(1)	4219(1)	4012(1)	20(1)
C(30)	934(1)	5549(1)	1311(1)	23(1)
C(31)	3374(1)	6501(2)	2742(1)	34(1)
C(32)	1690(1)	1411(2)	3813(1)	30(1)
C(33)	88(1)	1345(2)	3925(1)	35(1)
C(34)	-887(1)	7682(2)	476(1)	40(1)
C(35)	714(1)	7924(2)	705(1)	31(1)

Второй по силе контакт ($U_{\text{MM}} = -61,1$ кДж/моль) исходная молекула образует с двумя молекулами, симметрически связанными с ней винтовой осью 2_1 ($1/4, y, 1/4$), что порождает молекулярную цепь вдоль этой винтовой оси. С учетом димеризации исходной молекулы в плоскости ($x, y, 1/4$) выделяется молекулярный слой симметрии C_2 . Третий по силе контакт ($U_{\text{MM}} = -18,8$ кДж/моль) в кристаллической структуре отвечает взаимодействию между указанными слоями: он связывает исходную молекулу с молекулой, полученной действием на исходную плоскости скользящего отражения c ($x, 1/2, z$). Четвертый контакт сформирован действием центра инверсии i ($1/4, 1/4, 1/2$) и тоже связывает между собой слои ($U_{\text{MM}} = -18,4$ кДж/моль). Энергия пятого и последующих по силе контактов практически монотонно убывает (рис. 3). Общая энергия кристалла $U_{\Sigma} = -259,8$ кДж/моль, при этом эффективность выделенных слоев составляет примерно 75%, а эффективность объединенных в слой димеров – пример-

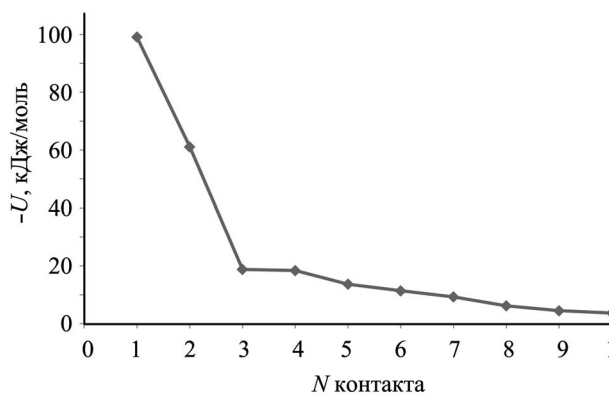


Рис. 3. Энергия наиболее сильных межмолекулярных контактов в кристаллической структуре А в порядке убывания энергии

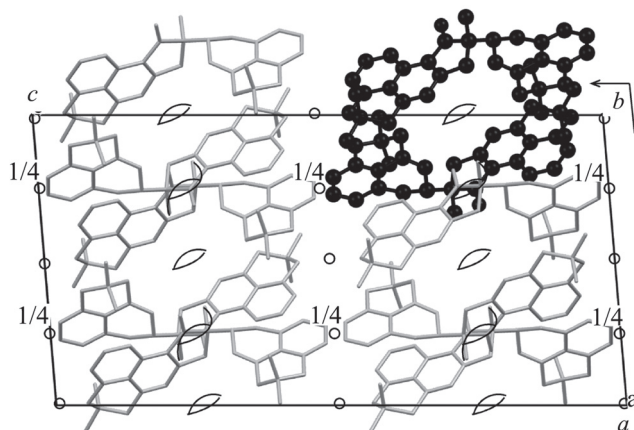


Рис. 4. Проекция кристаллической структуры А вдоль оси b (шаростержневая модель). Димер изображен черным цветом. Атомы водорода не показаны

но 38%. Таким образом, структура состоит из димеров и при этом имеет выраженный слоистый характер (рис. 4). Ее структурный подкласс:

$$2 - C_2, Z = 4(1) C_2/c, Z = 8(1).$$

ККЧ для пространственной группы C_2/c с единственной занятой системой позиций общего типа равно трем [9]. Примечательно, что излом на графике $-U_{MM}(N)$ (рис. 3) в точности соответствует третьему сильному контакту. Эта ситуация напоминает правило «сломанной трости» в анализе главных компонент (*principal component analysis*),

где излом на графике зависимости собственных значений линейных комбинаций числовых переменных (компонент) в некотором массиве данных соответствует числу компонент, наиболее полно описывающих этот массив (главных компонент) [16]. Можно заключить, что число наиболее сильных межмолекулярных контактов в кристаллической структуре стремится принять свое наименьшее значение, которое в точности равно ККЧ.

Авторы выражают признательность В.В. Измеру за предоставленный объект исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Belsky V.K., Zorkaya O.N., Zorky P.M. // Acta Cryst. 1995. Vol. A51. P. 473.
2. Зоркий П.М., Олейников П.Н. // Журн. физической химии. 2000. Т. 74. С. 1944.
3. Кутайгородский А.И. Органическая кристаллохимия. М., 1955.
4. Filippini G., Gavezzotti A. // Acta Cryst. 1992. Vol. B48. P. 230.
5. Pidcock E., Motherwell W.D.S., Cole J.C. // Acta Cryst. 2003. Vol. B59. P. 634.
6. Zorky P.M. // J. Mol. Struct. 1996. Vol. 374. P. 9.
7. Зоркий П.М., Зоркая О.Н. // Журн. структ. химии. 1998. Т. 39. С. 126.
8. Банару А.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2009. Т. 50. С. 100.
9. Лорд Э.Э., Банару А.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2012. Т. 53. С. 81.
10. APEX II software package. Bruker AXS Inc. Madison. WI-53719. USA, 2005.
11. Sheldrick G.M. SADABS. Bruker AXS Inc. Madison. WI-53719. USA, 1997.
12. Sheldrick G.M. SHELXTL. Structure Determination Software Suite. 5.10. Bruker AXS Inc. Madison. WI-53719. USA, 1998.
13. Macrae C.F., Bruno I.J., Chisholm J.A. et al. // J. Appl. Cryst. 2008. Vol. 41. P. 466.
14. Gavezzotti A., Filippini G. // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. P. 4831.
15. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. Vol. 68. P. 441.
16. Pomerantsev A.L., Rodionova O.Ye. // J. Chemometrics. 2012. Vol. 26. P. 299.

Поступила в редакцию 25.05.16

CRYSTAL STRUCTURE OF 9-(5,5-DIMETHYL-2,4,5,6-TETRAHYDRO-1H-PHENALEN-2-YL)-5,5,9-TRIMETHYL-5,6,8,9-TETRAHYDROCYCLOPENTA[A]PHENALEN-10(4H)-ONE

A.M. Banaru*, A.F. Smol'yakov

(Division of Physical Chemistry; *e-mail: banaru@phys.chem.msu.ru)

By means of X-ray crystallography the structure of 9-(5,5-dimethyl-2,4,5,6-tetrahydro-1H-phenalen-2-yl)-5,5,9-trimethyl-5,6,8,9-tetrahydrocyclopenta[a]phenalen-10(4H)-one was determined. In atom-atomic approach for the crystal structure a calculation of intermolecular interaction energies was performed. The character of crystal structure and the structural subclass were derived.

Key words: X-ray diffraction, intermolecular interaction energy, structural subclass, critical coordination number.

Сведения об авторах: Банару Александр Михайлович – ст. преподаватель кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (banaru@phys.chem.msu.ru); Смольяков Александр Федорович – науч. сотр. ИНЭОС РАН, канд. хим. наук (rengenhik@gmail.com).