

Исследование природы и энергетических характеристик взаимодействий галоген (кислород)... π -система и галоген(кислород)...банановая связь в монокристаллах¹

Прокопенко Олеся Романовна

студент

Российский Химико-технологический Университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: lesly_ocean@mail.ru

Известно, что различные невалентные взаимодействия, такие как водородные связи, стекинг- и другие электростатические взаимодействия, являются структурообразующими в супрамолекулярной химии [1]. Среди перечисленных взаимодействий, особую роль играют водородные связи, так как их влияние на структуру, функции и динамику химической и биологической активности веществ весьма значительно [2]. Однако, если Н... π контакты легко объяснить исходя из электростатической природы, то стабилизация взаимодействия между неподеленной парой атома и π -системой представляется маловероятной [3], и для решения этой проблемы использовались преимущественно *ab initio* расчеты различных ароматических систем как с заряженными [4,5], а так и с незаряженными атомами [6,7].

С целью изучения природы взаимодействий и оценки их энергии была проанализирована функция распределения электронной плотности, полученная в ходе прецизионного рентгено-структурного исследования [8]. Используя эти данные и *ab initio* расчеты, нами была проанализирована природа и энергетика в случае достаточно редко встречающихся контактов типа галоген(кислород)... π -система, а также ранее неупомянувшаяся в литературе систему галоген(кислород)...банановая связь.

Рентгено-структурное исследование было проведено для шести органических соединений. Было показано, что оба типа взаимодействий имеют сходную структуру и сопоставимы по силе. Несмотря на то, что геометрические параметры контактов в общем случае коррелируют с величиной энергии последних, нами было показано, что в некоторых случаях взаимодействия такого рода являются вынужденными. В таких случаях в качестве структурообразующих выступают межмолекулярные контакты других типов (С-Н...О и С-Р...Cl).

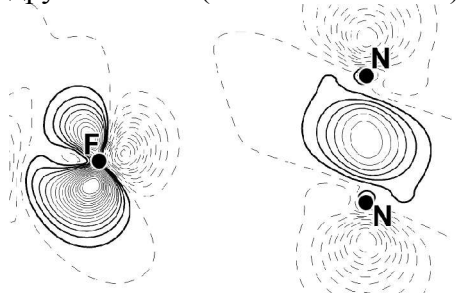


Рис. 1. Распределение деформационной электронной плотности в области контакта F... π -система в кристалле 3,6-(1-*H*-гексафторизопропил)-2,5-трифторметил-1,6а,3а,4-тетраазапенталена. Срез проведен через атомы NNF.

1. Egli M., Sarkhel S. // *Acc. Chem. Res.*, 2007, DOI:10.1021/ar068174u.
2. Iler K. M., Diederich F., Paulini R. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 1788 – 1805.
3. Zhang Y.-H., Hao J.-K., Wang X., Zhou W., Tang T.-H. // *J. Mol. Struct. – THEOCHEM*, 1998, 455, 85-99.
4. Mascali M., Armstrong A., Bartberger M. D. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 6274-6276.
5. Garau G., Frontera A., Quinonero D., Ballester P., Costa A., Deya P. M. // *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 9423-9427.
6. Gallivan J. P., Dougherty D. A. // *Org. Lett.*, 1999, 1, 103-105.
7. Kawahara S.-i., Tsuzuki S., Uchamaru T. // *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 6744-6749.
8. Koritsanszky T. S., Coppens P. // *Chem. Rev.*, 2001, 101, 1583.

¹Исследования проведены при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (НШ-1153.2006.3).