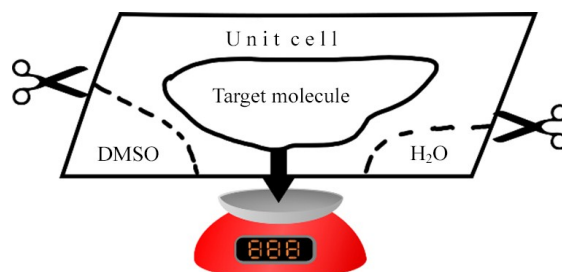


Метод оценки плотности индивидуальных соединений по данным рентгенодифракционных исследований их сольватированных форм

Кирилл Ю. Супоницкий^{1*}, Татьяна К. Шкинева¹, Игорь Л. Далингер^{1*}

¹ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр., 47, Москва 119991, Россия
e-mail: kirshik@yahoo.com, dalinger@ioc.ac.ru

Поступило 15.07.2022
Принято после доработки 29.08.2022



При выращивании монокристаллов из растворов методом упаривания растворителя последний нередко входит в состав кристаллической структуры, что препятствует использованию получаемой из РСА плотности для оценки важных физико-химических свойств. В данной работе предложен метод оценки плотности индивидуальных соединений, кристаллизующихся в виде сольватов, из данных РСА с использованием подхода к анализу атомных объемов, который протестирован на ряде азотсодержащих гетероциклических соединений.

Ключевые слова: пиразол, тетразол, триазол, фуразан, квантово-химические расчеты, кристаллогидрат, рентгеноструктурный анализ.

Одной из современных тенденций в конструировании энергоемких соединений является использование в каркасе молекулы различных полиазотистых гетероциклических блоков, что позволяет путем их комбинации варьировать физико-химические свойства.¹ В продолжение наших работ по синтезу гибридных энергоемких соединений² нами получена серия нитро- и динитропроизводных 3-(нитрофуразанил)пиразола,³ в том числе 3,4-динитро-5-(4-нитрофуразан-5-ил)-1*H*-пиразол (**1**) (рис. 1). Ранее для этого соединения не удалось получить монокристалл необходимого качества, что не позволило провести рентгеноструктурный эксперимент.

Кристалл требуемого качества был получен недавно в форме моногидрата кристаллизацией из воды. Это исключает возможность использования получаемой из РСА плотности для оценки важных физико-химических свойств. К сожалению, включение растворителя в кристаллическую структуру – нередкое явление.⁴ РСА сольватов и, в частности, гидратов позволяет лишь установить строение исследуемой молекулы, но не позволяет определить кристаллическую структуру индивидуального соединения и его плотность.

Недавно одним из нас разработан подход к исследованию кристаллической упаковки, основанный на анализе изменения объемов атомов в молекулах при переходе молекулы из изолированного состояния в кристалл⁵ (подробное описание в файле сопроводительных материалов). В рамках этого подхода проводятся квантово-химические расчеты как изолированной молекулы, так и молекулярного кластера, в котором искомая молекула полностью окружена своими соседями так же, как и в реальном кристалле. Топологический анализ расчетной электронной плотности в рамках теории Р. Бейдера "Атомы в молекулах"⁶ позволяет в том числе получить объемы всех атомов. От единиц объема легко перейти к единицам плотности и в рамках предложенного подхода анализировать изменение плотностей как молекул в целом, так и отдельных фрагментов или функциональных групп.

В настоящем сообщении расчеты проведены для оценки плотности индивидуальных соединений, кристаллизующихся в виде сольватов, и протестированы на примере соединения **1** и ряде пятичленных азотсодержащих гетероциклических систем **2–4**, исследованных ранее^{3,7} (рис. 1). Для всех рассмотренных примеров

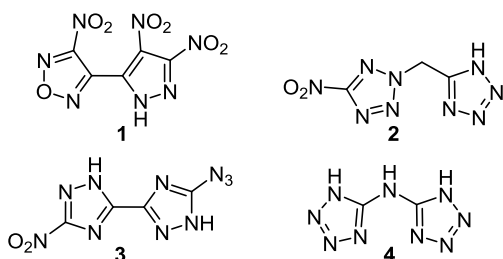


Рисунок 1. Соединения 1–4, для которых проводилась оценка плотности предложенным методом.

плотность индивидуального соединения (в бесольватированной форме) была надежно определена и будет использована для верификации предлагаемого метода.

На рис. 2 представлен общий вид соединений, кристаллизующихся в виде моногидратов 1, 2 и дигидрата 3,

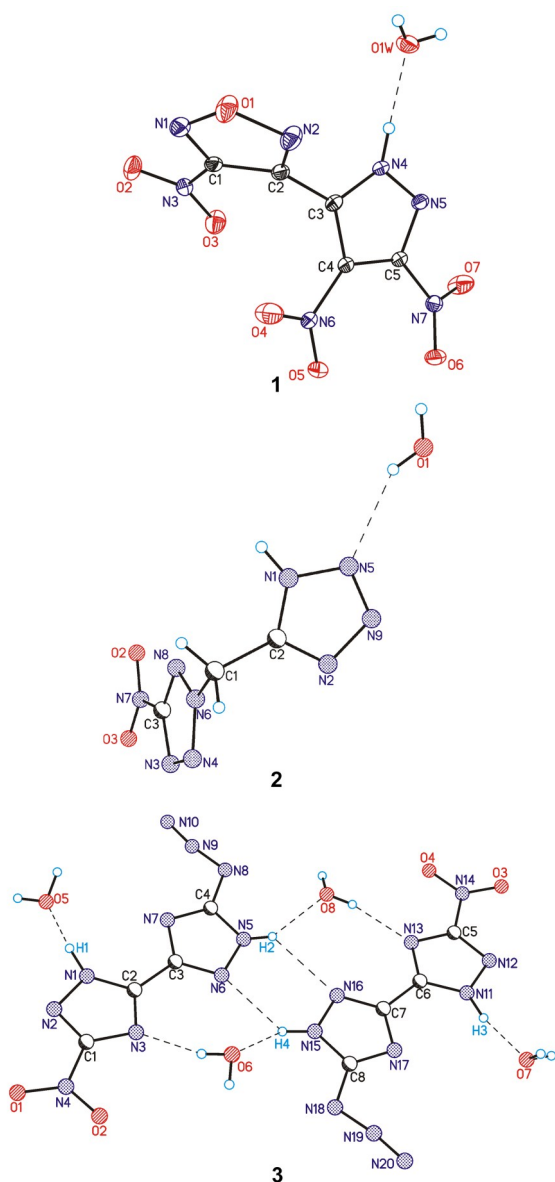


Рисунок 2. Молекулярные структуры соединений 1–3. Поскольку кристаллическая структура соединения 1 определена в данной работе, то она показана в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

для которых кристаллические формы несольватированных форм не были получены, а плотность индивидуальных соединений определена пикнометрически при температуре 298K. Рис. 3 содержит общий вид молекулы соединения 4, для которого были получены кристаллические структуры трех видов: несольватированной формы, моногидрата, а также структуры, содержащей и молекулу воды, и молекулу ДМСО в соотношении 1:1:1.^{7c} Все три эксперимента проведены при одинаковых условиях, что облегчает процедуру интерпретации и сравнения.

В рамках используемого подхода мы рассчитали объемы всех атомов, составляющих симметрично независимые части элементарных ячеек соединений 1–4. Это позволяет оценить объемы структурных единиц как

$$V_{\text{str.unit}} = \sum V_{\text{at.}} \quad (1)$$

где сумма берется по всем атомам структурной единицы: или самого соединения 1–4, или молекулы воды или ДМСО. От единиц объема легко перейти к единицам плотности:

$$d_{\text{cryst}} = \frac{V_{\text{str.unit}}^{(1)} + V_{\text{str.unit}}^{(2)} + \dots}{m_{\text{str.unit}}^{(1)} + m_{\text{str.unit}}^{(2)} + \dots} \quad (2)$$

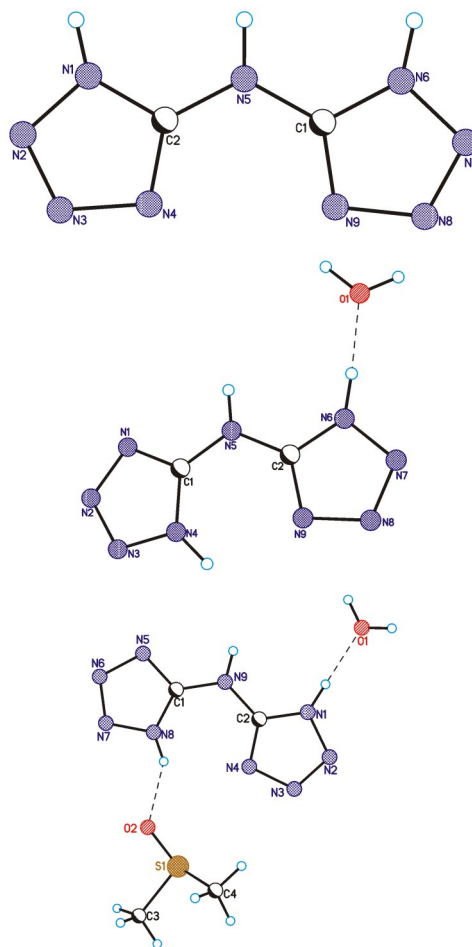


Рисунок 3. Общий вид соединения 4: несольватированная форма (сверху), моногидрат (посередине), сольват с молекулами воды и ДМСО (снизу).

Сумма в числителе включает объемы всех структурных единиц независимой части ячейки, а сумма в знаменателе – их массы. Очевидно, что по формуле (2) можно легко оценить плотность любой части, функциональной группы, структурной единицы кристалла, оставив в числителе и знаменателе только тот объем и массу, которые характеризуют интересующий нас фрагмент. Иными словами, можно "разрезать" ячейку кристалла на любые составляющие ее фрагменты и исследовать каждый в отдельности.

Соединение **1** кристаллизуется в виде моногидрата и содержит две молекулы **1** и две молекулы воды в симметрично независимой части ячейки, то есть четыре структурные единицы. Соединение **2** также кристаллизуется в виде моногидрата и содержит две структурные единицы: молекулу **2** и воду. Соединение **3** кристаллизуется в виде дигидрата и содержит шесть структурных единиц: две молекулы **3** и четыре молекулы воды (рис. 2). РСА этих кристаллогидратов проводили при низких температурах, поэтому для сравнения с пикнометрическими данными (полученными при комнатной температуре, 298К) результаты РСА пересчитывали, основываясь на полученных нами ранее данных об уменьшении плотности при переходе от 100 к 298К в 1.035 раз⁸ и предполагая линейный характер зависимости плотности от температуры. Результаты расчетов для соединений **1–3** приведены в табл. 1. Поскольку нас интересует плотность лишь самих соединений, то достаточно было бы привести данные только для них. Однако мы приводим информацию обо всем составе кристаллогидратов. Это позволит оценить точность расчетов: значение плотности, рассчитанное по формуле (2), должно совпадать с экспериментальным значением, полученным из РСА.

Важно отметить, что расчетная плотность кристаллогидратов совпадает с экспериментальной (строки 5, 6). При этом сравнение данных третьей и последней строк в табл. 1 показывает, что рассчитанные нами плотности индивидуальных соединений по данным РСА несколько превышают измеренные пикнометрически. Максимальное отклонение составляет 0.04 г/см³. Можно привести два объяснения данного обстоятельства. Во-первых, пикнометрические измерения плот-

ности могут несколько отличаться от данных РСА. Во-вторых, использование фактора пересчета для приведения температуры РСА эксперимента к комнатной может вносить дополнительную погрешность. Тем не менее предложенный подход можно использовать для предварительной оценки плотности индивидуального соединения, если оно кристаллизуется в виде сольвата.

Интересно также отметить, что плотность кристаллизационной воды заметно превышает плотность льда. Этому можно дать простое объяснение. В кристалле льда молекулы воды связаны прочными водородными связями и это вносит ограничения на оптимальную (с точки зрения плотной упаковки) взаимную ориентацию. В гидратах молекулы воды образуют меньшее количество прочных водородных связей и участвуют в слабых невалентных взаимодействиях, что позволяет им занимать меньший объем.

Пример соединения **4** (рис. 3), для которого и несольватированная форма и кристаллосольваты охарактеризованы методом РСА при одинаковых условиях, позволяет обойти указанные выше два фактора, вносящие погрешность в оценку плотности. Однако, как видно по рис. 3, конформация молекулы в сольватах отличается от таковой в несольватированной форме. Экспериментальное значение плотности составляет 1.86 г/см³, а оценки по данным кристаллогидрата и кристаллосольвата равны 1.82 и 1.81 г/см³ соответственно, что, по-видимому, объясняется различием в конформациях. При этом оценки плотности, полученные из двух различных кристаллосольватов, где конформация молекулы **4** одна и та же, практически совпадают.

Таким образом, в настоящем сообщении представлена методика оценки плотности индивидуальных соединений, которые кристаллизуются в виде сольватов. Полученное неплохое согласие расчета с экспериментом позволяет рекомендовать данный метод для предварительной оценки плотности.

Экспериментальная часть

Рентгеноструктурный анализ соединения 1 проведен на рентгеновском дифрактометре SMART APEX II CCD (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Кристаллографические данные, координаты атомов и геометрические параметры соединения **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 2190248).

Файл сопроводительных материалов, содержащий данные рентгеноструктурного анализа соединения **1**, а также описание использованного подхода, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Список литературы

- (a) Zhou, J.; Zhang, J.; Wang, B.; Qiu, L.; Sheremetev, A. B. *FirePhysChem* 2022, 2, 83. (b) Yan, T.; Yang, C.; Ma, J.; Cheng, G.; Yang, H. *Chem. Eng. J.* 2022, 428, 131400. (c) Li, H.; Zhang, L.; Petrutik, N.; Wang, K.; Ma, Q.; Shem-Tov, D.;

Таблица 1. Рассчитанные объемы и плотности структурных единиц и кристаллогидратов **1–3**, при 298К*

Параметр	Соединение		
	1	2	3
Объем основной молекулы, Å ³	221.54	169.74	200.94
Объем молекулы воды, Å ³	21.61	22.11	22.88
Плотность основной молекулы, г/см ³	1.89	1.81	1.71
Плотность молекулы воды, г/см ³	1.28	1.27	1.26
Расчетная плотность кристаллогидрата, г/см ³	1.84	1.74	1.63
Экспериментальная плотность кристаллогидрата, г/см ³	1.84	1.74	1.63
Данные пикнометрии, г/см ³	1.85	1.80	1.68

* Для соединений **1**, **3**, содержащих более одной молекулы самого соединения и воды в симметрично независимой части элементарной ячейки, приведены средние значения.

- Zhao, F.; Gozin, M. *ACS Cent. Sci.* **2020**, 6, 54. (d) Yan, T.; Yang, H.; Yang, C.; Yi, Z.; Zhu, S.; Cheng, G. *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8, 23857. (e) Yang, H.; Yan, T.; Cheng, G. *ChemPlusChem* **2019**, 84, 1567.
2. (a) Khoranyan, T. E.; Serushkina, O. V.; Vatsadze, I. A.; Suponitsky, K. Yu.; Monogarov, K. A.; Shkineva, T. K.; Dalinger, I. L. *Russ. Chem. Bull.* **2022**, 71, 1740. (b) Khoranyan, T. E.; Shkineva, T. K.; Vatsadze, I. A.; Shakhnes, A. Kh.; Muravyev, N. V.; Sheremetev, A. B.; Dalinger, I. L. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2022**, 58, 37. (c) Sinditskii, V. P.; Smirnova, A. D.; Serushkin, V. V.; Yudin, N. V.; Vatsadze, I. A.; Dalinger, I. L.; Kiselev, V. G.; Sheremetev, A. B. *Thermochim. Acta* **2021**, 698, 178876. (d) Dalinger, I. L.; Kormanov, A. V.; Suponitsky, K. Yu.; Muravyev, N. V.; Sheremetev, A. B. *Chem.–Asian J.* **2018**, 13, 1165.
3. (a) Далингер, И. Л.; Вацадзе, И. А.; Шкинева, Т. К.; Шереметев, А. Б.; Муравьев, Н. В.; Мельников, И. Н. РФ Патент 2760680. (b) Dalinger, I. L.; Shkineva, T. K.; Vatsadze, I. A.; Kormanov, A. V.; Kozeev, A. M.; Suponitsky, K. Yu.; Pivkina, A. N.; Sheremetev, A. B. *FirePhysChem* **2021**, 1, 83.
4. Taylor, R.; Wood, P. A. *Chem. Rev.* **2019**, 119, 9427.
5. (a) Suponitsky, K. Y.; Smol'yakov, A. F.; Ananyev, I. V.; Khakhalev, A. V.; Gidaspov, A. A.; Sheremetev, A. B. *ChemistrySelect* **2020**, 5, 14543. (b) Suponitsky, K. Yu.; Anisimov, A. A.; Ananyev, I. V.; Lashakov, A. A.; Osintseva S. V.; Zalomlenkov, V. A.; Gidaspov, A. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, 57, 266. (c) Suponitsky, K. Yu.; Fedyanin, I. V.; Karnoukhova, V. A.; Zalomlenkov, V. A.; Gidaspov, A. A.; Bakharev, V. V.; Sheremetev, A. B. *Molecules* **2021**, 26, 7452.
6. Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules – A Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford, 1990.
7. (a) Klapötke, T. M.; Sabate, C. M.; Rasp, M. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 2240. (b) Dippold, A. A.; Klapötke, T. M.; Oswald, M. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 11136. (c) Klapötke, T. M.; Mayer, P.; Stierstorfer, J.; Weigand, J. J. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 5248.
8. Gidaspov, A. A.; Zalomlenkov, V. A.; Bakharev, V. V.; Parfenov, V. E.; Yurtaev, E. V.; Struchkova, M. I.; Palysaeva, N. V.; Suponitsky, K. Yu.; Lempert, D. B.; Sheremetev, A. B. *RSC Adv.* **2016**, 6, 34921.