

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В. Н. КАРАЗІНА

**ДЬЯКОНЕНКО ВІКТОРІЯ ВОЛОДИМИРІВНА**

УДК [548.3:547]:544.142.4

**БУДОВА ОРГАНІЧНИХ КРИСТАЛІВ НА ОСНОВІ АНАЛІЗУ ЕНЕРГІЙ  
ВЗАЄМОДІЙ МІЖ МОЛЕКУЛАМИ**

02.00.04 – фізична хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Харків – 2018

Дисертація є рукописом.

Робота виконана у Державній науковій установі «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів»» Національної академії наук України».

**Науковий керівник:** Доктор хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Шишкін Олег Валерійович**  
ДНУ «НТК «Інститут монокристалів»,  
НАН України,  
завідувач відділу рентгеноструктурного аналізу і  
квантової хімії

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**Іванов Володимир Венедиктович**  
Харківський національний університет імені  
В.Н. Каразіна, Міністерство освіти і науки України,  
професор кафедри хімічного матеріалознавства

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Горб Леонід Григорович**  
Інституту молекулярної біології і генетики  
НАН України,  
провідний науковий співробітник відділу молекулярної  
та квантової біофізики

Захист відбудеться «4» червня 2018 р. о 14-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. 7-79).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4).

Автореферат розісланий «27» квітня 2018 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

О.В. Кириченко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Створення функціональних матеріалів на основі органічних сполук (барвників, лікарських засобів, що застосовуються в твердих та напівтвердих формах, нелінійно-оптичних матеріалів) потребує знання не тільки молекулярної, а й кристалічної будови речовини. Такі знання можна отримати за допомогою сучасних рентгеноструктурних методів дослідження, які дозволяють з високою точністю визначити координати окремих атомів або молекул в кристалі і їх взаємне розташування. Результати рентгеноструктурних досліджень дають відповідь не тільки на питання, яка саме сполука утворює кристал, але й дозволяють вивчити особливості будови (молекулярної та кристалічної), що впливають на певні фізико-хімічні характеристики майбутніх матеріалів.

Слід зазначити, що існує помітна різниця між кристалохімією неорганічних та органічних сполук. У випадку неорганічних кристалів у вузлах кристалічної ґратки знаходяться заряджені іони, зв'язані сильними взаємодіями. Для таких кристалів добре вивчені закономірності їх будови, визначені певні структурні типи, запропоновані правила стійкості структурного типу та правила ізоморфних заміщень іонів. На відміну від неорганічних кристалів, закономірності будови молекулярних кристалів вивчені значно менше. Це пов'язано в першу чергу з тим, що у вузлах кристалічної ґратки знаходяться органічні молекули, що складаються з різних за типом атомів і мають складну нерегулярну форму. Крім того, взаємодії між органічними молекулами в кристалі значно слабші і їх складніше описати на теоретичному рівні.

В сучасній кристалохімії існує кілька визнаних підходів до аналізу кристалічної будови органічних сполук (теорія найщільнішої упаковки, правила Еттер, теорія синтонів, метод Гавеззотті). Кожен з існуючих методів аналізу кристалічної будови органічних сполук має свої переваги і обмеження, та жоден з них не є універсальним і може бути застосований лише для кристалів певного типу. Слід також зазначити, що в рентгеноструктурному дослідженні при аналізі кристалічної будови порівнюють геометричні характеристики міжмолекулярних взаємодій, в першу чергу водневих зв'язків, визначаючи найсильніші з них в даному кристалі. У випадку присутності кількох сильних водневих зв'язків, або неможливості визначити найсильніший водневий зв'язок, аналіз кристалічної будови значно ускладнюється. Крім того, в сучасних дослідженнях зазвичай не береться до уваги той факт, що молекули в кристалі зв'язані не тільки водневими зв'язками, а й менш сильними взаємодіями.

Застосування сучасних методів комп'ютерної хімії в запропонованій роботі дозволило нам вирішити актуальну задачу аналізу кристалічної будови органічних сполук на основі оцінки енергій взаємодій між молекулами. Однією з переваг нашого підходу є той факт, що застосування квантово-хімічних методів та аналіз не абсолютних, а відносних значень енергій взаємодій між молекулами, дозволяє успішно застосовувати його для різних типів кристалів: таких, в яких молекули зв'язані кількома слабкими міжмолекулярними взаємодіями; таких, в яких зовсім нема специфічних взаємодій; кристалів, що містять великі за розміром молекули. Спираючись на розроблений підхід стає можливим формулювання загальних

принципів будови кристалічної структури і ролі різних типів міжмолекулярних взаємодій при її утворенні.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота є частиною планових досліджень відділу рентгеноструктурного аналізу і квантової хімії ім. О. В. Шишкіна ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України і виконувалась в рамках наступних наукових тем:

- Міжмолекулярні взаємодії в супрамолекулярних системах і молекулярних комплексах (№ держреєстрації 0107U000490);
- Некласичні міжмолекулярні взаємодії в супрамолекулярних системах і молекулярних комплексах (№ держреєстрації 0110U000624);
- Супрамолекулярна архітектура молекулярних кристалів на основі топології міжмолекулярних взаємодій (№ держреєстрації 0113U001411);
- Супрамолекулярна архітектура та властивості функціональних органічних матеріалів (№ держреєстрації 0116U001211).

**Мета дослідження** – розробка нового методу аналізу кристалічної будови органічних сполук, яка ґрунтується на порівнянні енергій взаємодій між молекулами в кристалі за даними квантово-хімічних розрахунків.

Для досягнення основної мети роботи необхідно було вирішити такі **задачі**:

- з точки зору енергій взаємодій між молекулами проаналізувати кристалічні структури, молекули в яких пов'язані декількома міжмолекулярними взаємодіями з порівняними геометричними характеристиками;
- порівняти результати декількох квантово-хімічних методів оцінки енергій взаємодій і знайти оптимальний метод, що дає надійні результати при мінімальних витратах комп'ютерних ресурсів;
- розробити метод візуалізації одержаних даних, що дозволяє перейти від якісного до кількісного опису «енергетичної структури» молекулярних кристалів;
- перевірити метод аналізу кристалічної структури на основі енергій взаємодій між молекулами для кристалів, що не містять специфічні міжмолекулярні взаємодії і для кристалів макроциклічних сполук;
- переглянути сучасну теорію синтонів з точки зору енергій міжмолекулярних взаємодій в кристалі, вийшовши за межі парних взаємодій і проаналізувавши роль основних типів синтонів у формуванні кристалічної структури органічних молекул;
- виділити основні рівні організації молекулярних кристалів, використовуючи розроблений метод.

**Об'єкт дослідження** – кристалічні структури органічних сполук, специфічні і неспецифічні міжмолекулярні взаємодії в них, енергії парних взаємодій між молекулами.

**Предметом дослідження** є кристали біциклічних азиридинів і 2(4-йодофеніл)-1,10-фенантроліну, в кристалах яких присутні кілька співставних за характеристиками взаємодій; кристалічні структури каркасних вуглеводнів; структури макроциклічних тетрафеніл карбо-бензолів; структури малих органічних молекул, що містять функціональні групи, здатні формувати тільки один тип синтону.

**Методи дослідження.** Кристалічні структури азиридинів отримано в результаті проведення рентгеноструктурного експерименту. Оцінку енергій парних взаємодій в кристалі виконано з використанням неемпіричних квантово-хімічних

методів розрахунку в рамках наближень MP2, DFT (B3LYP, M05-2X, M06-2X) з базисними наборами 6-311G(d,p), def2-TZVP і застосуванням емпіричної поправки D3 для врахування дисперсійних взаємодій.

**Наукова новизна одержаних результатів.** У дисертаційній роботі вперше:

- розроблено новий метод аналізу молекулярних кристалів, який ґрунтується на порівнянні парних взаємодій між молекулами;
- виконано аналіз кристалічної будови біциклічних азиридинів і 2-(4-йодофеніл)-1,10-фенантроліну за допомогою порівняння енергій міжмолекулярних взаємодій;
- запропоновано візуалізацію енергій міжмолекулярних взаємодій в кристалі за допомогою енергетично-векторних діаграм, що дозволяє побудувати «енергетичну» структуру кристала;
- показано застосовність розробленого методу для аналізу кристалів, в яких між молекулами немає специфічних міжмолекулярних взаємодій і для кристалів макроциклічних сполук;
- запропоновано критерій для розрізнення сольватів і со-кристалів, що базується на участі компонентів змішаних кристалів у формуванні базового структурного мотиву;
- на підставі аналізу енергій взаємодій між молекулами досліджено і систематизовано різні рівні організації органічних кристалів від молекули до тривимірної структури;
- всі відомі синтони класифіковано відповідно до їх ролі у формуванні молекулярних кристалів.

**Практичне значення одержаних результатів.** Результати роботи створюють основу для систематизації і класифікації молекулярних кристалів, розвиваючи теоретичні основи кристалохімії органічних сполук. Знання про рівні організації молекулярних кристалів і ролі певних типів специфічних взаємодій (синтонів) у формуванні кристалічної упаковки корисні для розвитку принципів кристалічної інженерії (crystal engineering) і передбачення структури (crystal prediction).

**Особистий внесок автора** полягає в проведенні рентгеноструктурних досліджень молекул біциклічних азиридинів, виконанні квантово-хімічних розрахунків енергій міжмолекулярних взаємодій, обробці і узагальненні даних. Автор приймала активну участь у постановці задач, аналізі, обговоренні й узагальненні отриманих результатів, формулюванні висновків; написанні публікацій, дисертації та автореферату

Сполуки для досліджень будови кристалів були синтезовані та кристалізовані в лабораторіях НТК «Інститут монокристалів» (д.х.н. В.А.Чебанов, д.х.н. С.М. Десенко, к.х.н. О.І. Збруєв), Лабораторії координаційної хімії Університету Поля Сабатьє (Франція, Тулуза; Р.Шовен, В. Марвал), Інституті органічної хімії Йоханнес Гутенберг Університету (Мейнц, Німеччина; Д. Шольмеєр, М. Висоцький).

**Апробація результатів дисертації.** Результати дисертації були представлені на наступних наукових конференціях: International Conference «Chemistry of Heterocyclic Compounds» Kharkiv, Ukraine, 2006); VI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Харків, Україна, 2008); Конференція-школа для молодих вчених «Дифракційні методи дослідження речовини: від молекул до кристалів і наноматеріалів» (Чорноголовка, Російська

Федерація, 2008); 7th International Conference in Chemistry «Kyiv-Toulouse» (Kyiv, Ukraine, 2013); 5th International Symposium «Methods and Applications of Computational Chemistry» (Kharkiv, Ukraine, 2013); VII Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів «Хімічні Каразінські читання-2015» (Харків, Україна, 2015); 8th International Conference in Chemistry «Toulouse-Kiev» (Toulouse, France, 2015); XXIV Українська конференція з органічної хімії (Полтава, Україна, 2016); 9th International Conference in Chemistry «Kyiv-Toulouse» (Kyiv, Ukraine 2017).

**Публікації.** Результати дисертації опубліковано в 15 наукових роботах, в тому числі в 6 статтях у наукових фахових журналах і у 9 збірниках тез міжнародних і українських конференцій.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаної літератури (142 найменування), містить 24 таблиці, 64 рисунків і додаток. Обсяг дисертації 165 сторінок.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

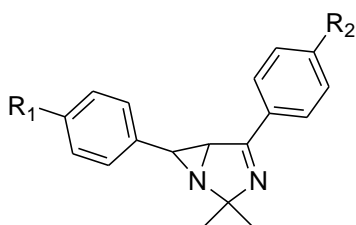
У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і головні завдання, показано новизну і практичне значення роботи.

**Перший розділ** є оглядом літературних даних. Наведено коротку характеристику всіх основних підходів для аналізу кристалічної структури органічних сполук, які існують в сучасній кристалохімії (теорія найщільнішої упаковки Китайгородського, правила Еттер, теорія синтонів, метод Гавеззотті, метод поверхонь Хіршвельда). Описано переваги та обмеження кожного з них. Показано, що незважаючи на різноманітність методів та підходів до аналізу кристалічної будови, ця задача залишається дуже складною і неоднозначною. На даний момент не існує загального універсального підходу, який дозволив би достовірно проаналізувати структуру кристала будь-якої складності (від малих молекул до макромолекул).

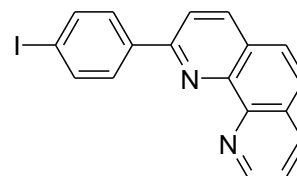
У **другому розділі** описано методи застосовані для розв'язування завдань цього дослідження. Кристалічні структури азиридинів отримано в результаті рентгеноструктурного експерименту, інші структури були взяті в Кембриджській базі структурних даних. Оцінку енергій парних взаємодій в кристалах виконано з використанням неемпіричних квантово-хімічних методів розрахунку в рамках наближень MP2, DFT (B3LYP, M05-2X, M06-2X) з базисними наборами 6-311G(d,p), def2-TZVP і застосуванням емпіричної поправки D3 для врахування дисперсійних взаємодій. Квантово-хімічні розрахунки енергій взаємодій проводилися за допомогою програм NWChem і ORCA.

В **третьому розділі** представлено результати досліджень кристалічних структур біциклічних азиридинів, 2-(4-йодофеніл)-1,10-фенантроліну і каркасних вуглеводнів за допомогою аналізу енергій взаємодій між молекулами. Запропоновано метод візуалізації одержаних даних з використанням енергетично-векторних діаграм.

**Аналіз кристалів, молекули в яких зв'язані слабкими міжмолекулярними взаємодіями.** Аналіз будови сполук **1-4** показав, що ці молекули не містять сильних донорів або акцепторів протону.



- 1 - R<sub>1</sub>=F, R<sub>2</sub>=H;
- 2 - R<sub>1</sub>=Cl, R<sub>2</sub>=I;
- 3 - R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=Br



Але в кристалах сполук **1-4** виявлено слабкі водневі зв'язки С-Н...N та С-Н...π, а також стекінг взаємодії між ароматичними циклами і галогенні зв'язки за участю атомів галогенів. Присутність декількох типів слабких міжмолекулярних взаємодій призводить до неможливості порівняти їх роль в кристалічній упаковці і, отже, виділити базовий структурний мотив (БСМ), ґрунтуючись тільки на порівнянні геометричних параметрів. Тому для аналізу кристалічної будови нами було запропоновано новий метод, який базується на порівнянні всіх енергій взаємодій між молекулами, незалежно від їх типу та сили. На першому етапі достатньо розглянути енергії взаємодії однієї з молекул, позначеної як базова, з усіма сусідніми молекулами, які формують її першу координаційну сферу, для чого на було використано метод багатогранників Вороного-Діріхле.

На наступному етапі аналізу було виділено пари молекул (димери), в яких одна молекула – базова, а друга – кожна з молекул, що входить в першу координаційну сферу. При цьому слід зазначити, що геометрія молекул і їх взаємне розташування в димерах не змінювалися і відповідали тому, що було виявлено в кристалі за допомогою рентгендифракційного експерименту. Подальша оцінка енергій міжмолекулярних взаємодій для цих димерів виконувалася за допомогою квантово-хімічних розрахунків.

Використовуючи значення енергій парних взаємодій, можна виділити в кристалічній структурі найбільш енергетично зв'язані фрагменти. Для цього необхідно визначити, які з молекул, що входять до першої координаційної сфери, зв'язані з базовою молекулою (БМ) найсильніше. Так, для структур **1** і **2** найбільш сильно зв'язаних сусідніх молекул три, для структури **3** – чотири. Це означає, що у відповідних кристалографічних напрямках взаємодії між молекулами сильніші, ніж в інших. Тому застосовуючи до базової молекули операції симетрії, якими вона зв'язана найсильніше з сусідніми молекулами, можна виділити сильно зв'язаний фрагмент кристала. Такі фрагменти в досліджуваних кристалах **1-3** представляють собою шари, паралельні кристалографічній площині [100] в структурі **1**, [001] в структурі **2** і [101] в **3** (рис. 1).

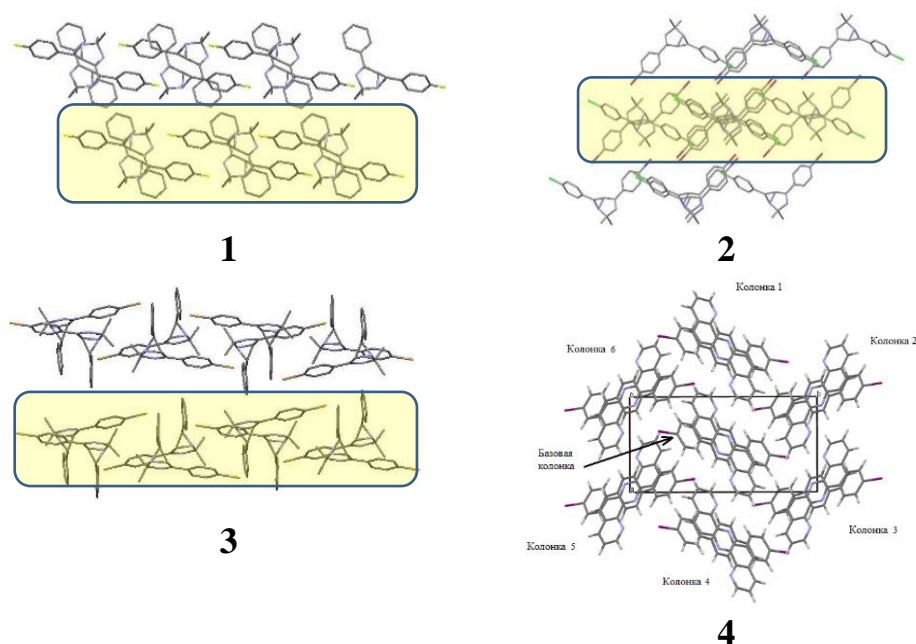
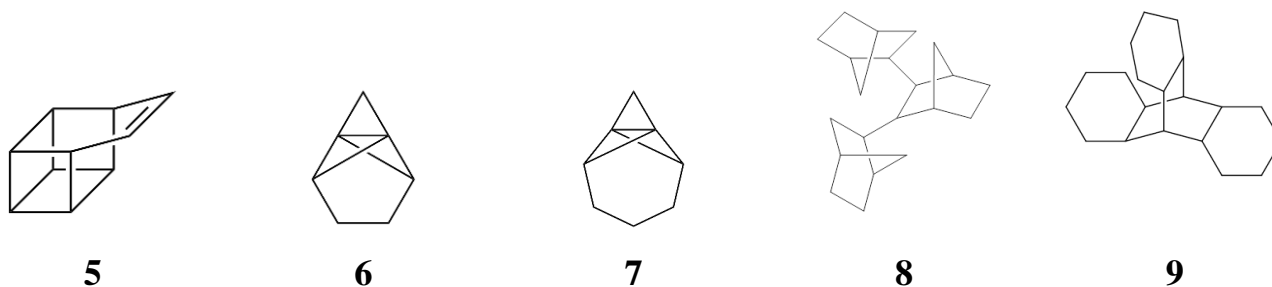


Рис. 1. Кристалічна структура сполук **1-4**.

Результати квантово-хімічних розрахунків показали, що повна енергія міжмолекулярних взаємодій всередині шару (-27.9 (M05-2X), -33.8 (MP2) ккал/моль в **1**, -29.1 (M05-2X), -38.8 (MP2) ккал/моль в **2** і -28.8 (M05-2X), -30.1 (MP2) ккал/моль в **3**) значно більша в порівнянні з енергією взаємодії базової молекули з молекулами, що входять в сусідні шари (-15.7 (M05-2X), -14.7 (MP2) ккал/моль в **1**, -10.3 (M05-2X), -12.7 (MP2) ккал/моль в **2** і -9.4 (M05-2X), -14.7 (MP2) ккал/моль в **3**).

Можна вважати, що тип кристалічної упаковки є результатом балансу між різними типами взаємодій, що зв'язують молекули. Порушення цього балансу має приводити до зміни типу упаковки. Збільшення розміру  $\pi$ -системи у випадку молекули **4** приводить до підсилення ролі стекінг взаємодій, внаслідок чого змінюється тип базового структурного мотиву – молекули утворюють нескінченні колонки вздовж кристалографічного напрямку [001] (рис. 1).

Енергія міжмолекулярної взаємодії кожної з молекул всередині колонки значно більша (-32.1 (MP2), -24.9 (M06-2X) ккал/моль), ніж середня енергія взаємодії з молекулами, що належать кожній з шістьох сусідніх колонок (-6.1 (MP2) і -4.7 (M06-2X) ккал/моль). Слід зазначити, що методи функціоналу густини систематично дають значення енергій взаємодій нижчі, ніж методи MP2. Проте порівняння енергій взаємодій між молекулами, розрахованих методами MP2 та DFT, показало майже однакове співвідношення між ними.



**Аналіз кристалічних структур, в яких відсутні специфічні взаємодії.** За допомогою підходу, описаного вище, було проаналізовано кристалічну структуру серії каркасних вуглеводнів **5–9**, які відрізняються формою молекули. В цих кристалах не виявлено жодних специфічних взаємодій.

За допомогою аналізу енергій парних взаємодій між базовою молекулою та всіма її сусідами з першої координаційної сфери було показано, що в кристалі **5** молекули, що зв'язані з базовою найсильніше, утворюють колонки вздовж кристалографічного напрямку [100] з деяким зсувом молекул в колонці одна відносно одної. Розташування молекул всередині колонки, ймовірно, визначається їх формою. Для кристалу **6** такі сильно взаємодіючі молекули утворюють шари, паралельні кристалографічній площині (102) (рис. 2). Енергія взаємодії молекули з її сусідами в шарі становить -13.1 ккал/моль за даними розрахунків методом MP2/6-311G(d,p), що практично в три рази більше в порівнянні з енергією взаємодії з молекулами, що належать до сусіднього шару (-4.7 ккал/моль). В кристалах сполуки **7** сильно взаємодіючі молекули визначають подвійний шар в кристалі, який паралельний кристалографічній площині (010). Подвійний шар складається з двох підшарів, зсунутих відносно один одного вздовж кристалографічного напрямку [100].

В кристалах сполук **8** та **9** як базовий структурний мотив можна виділити



колонки вздовж кристалографічного напрямку  $[100]$  (**8**) або  $[001]$  (**9**). Для сполуки **9** енергії взаємодії базової молекули з її оточенням всередині колонки дорівнює  $-11.2$  ккал/моль. В кристалі спостерігається анізотропія взаємодій між базовою і сусідніми колонками (енергія взаємодії в різних напрямках змінюється від  $-2.4$  ккал/моль до  $-7.3$  ккал/моль (рис. 2). Аналіз положення сильно взаємодіючих колонок вказує на існування переважного напрямку їх розташування в кристалі. На відміну від кристалічних структур **5** і **8**, дві найближчі колонки зі значно більш високими енергіями взаємодій між ними утворюють шар, паралельний кристалографічній площині  $(010)$ .

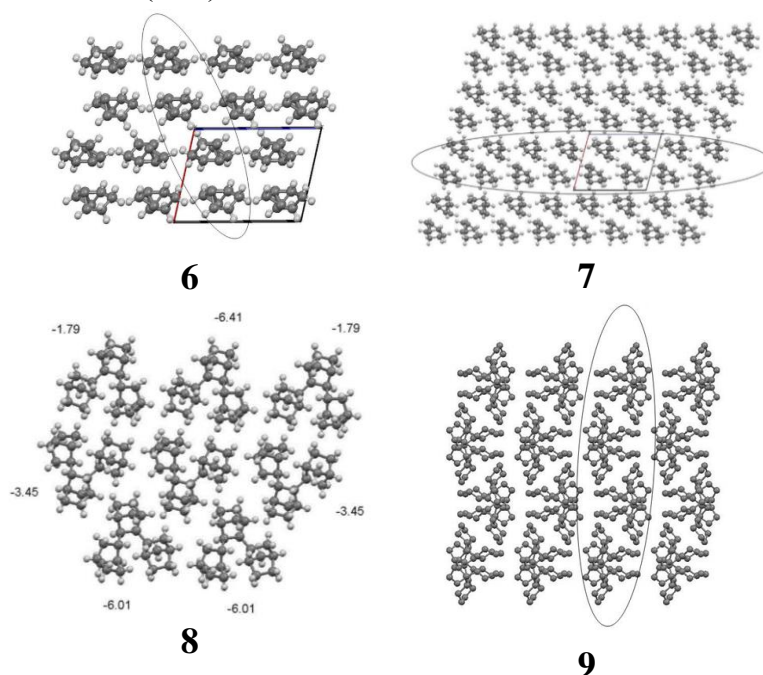
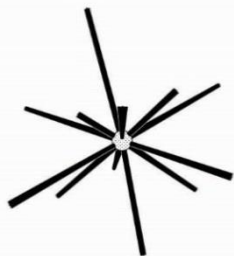


Рис. 2. Кристалічна структура сполук **6-9**

мотиви.

**Візуалізація енергій парних взаємодій в кристалі за допомогою енергетично-векторних діаграм.** Аналіз кристалічної будови сполук **5-9** показав, що в разі близьких і досить слабких взаємодій, виділення сильно зв'язаних фрагментів кристалу є складним завданням. Не у всіх випадках можна однозначно зрозуміти, які саме молекули утворюють основний структурний мотив. Основним фактором, що ускладнює візуалізацію кристалічної структури, є форма органічних молекул і особливості їх взаємного розташування відносно одна одної. Тому для спрощення аналізу кристалічної структури потрібно перейти до моделі, яка була би чутливою до найменших різниць в енергіях парних взаємодій.



В рамках запропонованого методу, заснованого на порівнянні енергій парних взаємодій базової молекули з кожною з молекул першої координаційної сфери, можна припустити, що отримані величини енергій набувають властивостей вектору. Ці вектори мають початок в геометричному центрі базової молекули і спрямовані до геометричних центрів молекул, що відносяться до першої координаційної сфери. Таким чином, замість набору значень енергій взаємодій базової молекули з усіма її сусідами в кристалі, ми можемо отримати набір векторів.

При цьому сумарна енергія взаємодії з сусідами всередині шару ( $-24.1$  ккал/моль) є в  $3.7$  разів вищою, ніж енергія взаємодії з молекулами сусіднього шару ( $-6.5$  ккал/моль). Таким чином, можна зробити висновок, що кристал **9** має два рівні організації:

1) колонки уздовж кристалографічного напрямку  $[001]$ ;

2) шари з цих колонок, які паралельні кристалографічній площині  $(010)$ .

Ці два рівні організації можна розглядати як первинний і вторинний базові структурні

В результаті молекула, як будівельна одиниця, в кристалі може бути замінена її векторним зображенням або діаграмою, до якої можна застосувати операції симетрії. Таким чином, замість упаковки молекул можна отримати упаковку енергетично-векторних діаграм.

Довжина кожного вектору залежить від багатьох факторів, в тому числі і від відстані між молекулами. В такому випадку порівнювати абсолютні значення енергій парних взаємодій не зовсім коректно. Необхідно при розрахунку довжини вектору враховувати не тільки абсолютне значення енергії, а й відстань, переходячи до відносних величин.

Довжина вектору  $L_i$ , що відповідає взаємодії базової молекули з молекулою  $N_i$ , пропорційна значенню енергії  $E(N_i)$  з деяким шкальним фактором  $S_i$  (рівняння 1)

$$L_i = S_i E(N_i) \quad (1)$$

Шкальний коефіцієнт  $S_i$  можна розрахувати таким чином, що для самої сильної парної взаємодії довжина вектору  $L_i$  дорівнює половині відстані між геометричними центрами найсильніше взаємодіючих молекул (рівняння 2):

$$S_i = \frac{R_i}{2E(N_{str})} \quad (2)$$

де  $R_i$  – відстань між геометричними центрами взаємодіючих молекул, а  $E(N_{str})$  – енергія самої сильної міжмолекулярної взаємодії базової молекули з одною із молекул її першої координаційної сфери.

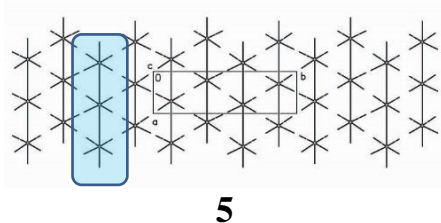
Приведення рівнянь 1–2 до загального вигляду дає рівняння (3) для розрахунку довжини вектору парних взаємодій молекул в кристалі:

$$L_i = \frac{R_i E_i}{2E_{str}} \quad (3)$$

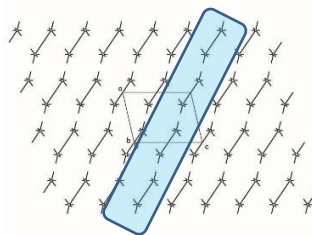
Використовуючи рівняння (3), можна побудувати енергетично-векторну діаграму (ЕВД), яка відображає картину просторового розподілу енергій взаємодій базової молекули з молекулами, що належать до її першої координаційної сфери.

Використання енергетично-векторних діаграм для візуалізації розрахованих енергій парних взаємодій дозволяє замість аналізу геометричних характеристик міжмолекулярних взаємодій, які складно порівнювати, перейти до аналізу невеликої кількості векторів, що відображують всі складові енергії взаємодії між молекулами в кристалі і довжина яких є відносною величиною.

**Візуалізація енергій парних міжмолекулярних взаємодій в структурах насичених вуглеводнів.** Застосування енергетично-векторних діаграм до аналізу кристалічної будови насичених вуглеводнів дозволяє однозначно визначити основні структурні мотиви, незважаючи на дуже близькі енергії парних взаємодій базової



5



6

молекули з декількома молекулами її першої координаційної сфери. Наприклад, в кристалі **5** розмноження енергетично-векторного зображення молекули операціями симетрії привело до виділення колонок уздовж кристалографічного

Рис. 3 Енергетично-векторне зображення кристалів **5**, **6**

напрямку  $[100]$  (рис. 3). Аналіз топології енергій взаємодій між молекулами в структурі **6** показав, що в кристалі спостерігається утворення сильно зв'язаних димерів. Відстані між векторами сусідніх димерів досить малі в двох кристалографічних напрямках, що свідчить про утворення шарів, паралельних кристалографічній площині  $(10\text{-}2)$  (рис. 3).

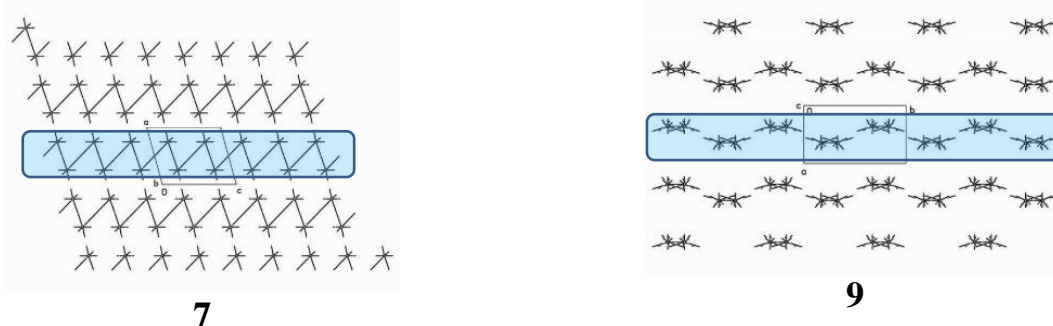


Рис. 4 Енергетично-векторне зображення кристалів **7, 9**

Найбільш цікаві результати отримано для кристалічної структури **7**. Аналіз енергій міжмолекулярних взаємодій без застосування векторного зображення показав, що в кристалі **7** як базовий структурний мотив можна виділити подвійний шар. Однак більш детальний аналіз топології енергій взаємодій між молекулами в кристалі вказує на утворення сильно гофрованих шарів вздовж кристалографічної площини  $(100)$  (рис. 4). Найсильніші взаємодії всередині шару спрямовані зигзагоподібно і зв'язують молекули, що знаходяться на різних рівнях шару.

В кристалі **8**, як і очікувалося, спостерігається колончата будова. В кристалічній структурі **9** спостерігається набагато складніша ситуація. Аналіз енергетично-векторних діаграм показав утворення гофрованих колонок вздовж напрямку  $[001]$  (рис. 4), які можна розглядати як первинний базовий структурний мотив. Взаємодії базової колонки з сусідніми не є ізотропними. В двох напрямках колонки зв'язані сильніше, утворюючи гофровані шари, що паралельні кристалографічній площині  $(001)$ . Ці шари є вторинним базовим структурним мотивом.

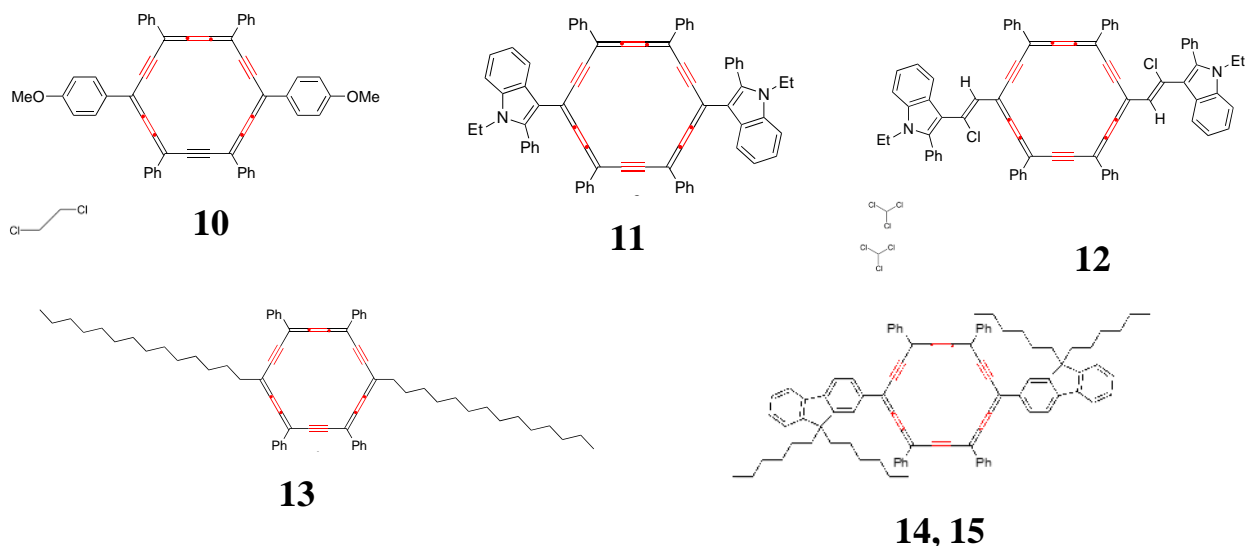
Таким чином, запропонований підхід до аналізу кристалічної структури, заснований на порівнянні енергій парних міжмолекулярних взаємодій, і візуалізація результатів за допомогою енергетично-векторних діаграм, дозволяють однозначно виділяти базові структурні мотиви в кристалах будь-яких сполук, незалежно від наявності або відсутності в них специфічних взаємодій.

**Четвертий розділ** присвячено дослідженню кристалічної будови макроциклічних тетрафеніл карбо-бензолів **10–15** за допомогою аналізу енергій взаємодій між молекулами.

Аналіз рентгеноструктурних даних для органічних макромолекул в основному зосереджений на вивченні молекулярної структури, в той час як кристалічну будову описати майже неможливо за допомогою геометричного підходу. Великий розмір молекул зумовлює присутність значної кількості донорних та акцепторних сайтів, що приводить до утворення чисельних міжмолекулярних взаємодій. Альтернативним підходом до вивчення будови кристалів, утворених макромолекулами, може бути аналіз енергій парних взаємодій між молекулами.

Всі молекули **10–15** містять ароматичний  $C_{18}$  карбо-бензолний цикл, який має

утворювати стекінг взаємодії. Замісники в пара-положеннях досліджуваних молекул **10–15** мають різні розміри та форми, але не містять функціональних груп, здатних утворювати сильні специфічні взаємодії. Кристали **10** і **12** вміщували молекули розчинника (1,2-дихлоретаном (ДХЕ) і хлороформом, відповідно). Можна припустити, що відмінності в кристалічній упаковці молекул **10–15** визначаються, головним чином, двома факторами: 1) типом замісників і 2) наявністю і природою молекул розчинника.



Результати квантово-хімічних розрахунків енергій взаємодії між базовою молекулою **10** і молекулами, що належать до її першої координаційної сфери, показали, що базова молекула найсильніше зв'язана з чотирма сусідніми за рахунок С-Н... $\pi$  взаємодій ( $E_1 = -29.6$  ккал/моль). Найбільш сильно зв'язані димери утворюють шар, паралельний кристалографічній площині (011). Такий шар можна вважати базовим структурним мотивом кристалу **10**. Слід відзначити, що молекули ДХЕ не беруть участі у формуванні БСМ, просто заповнюючи порожнини між сусідніми шарами молекул **10** (рис. 5). Роль молекул розчинника в супрамолекулярній структурі кристала **10** істотно відрізняється від тієї, що спостерігалась в раніше вивчених со-кристалах. На відміну від кристалічної

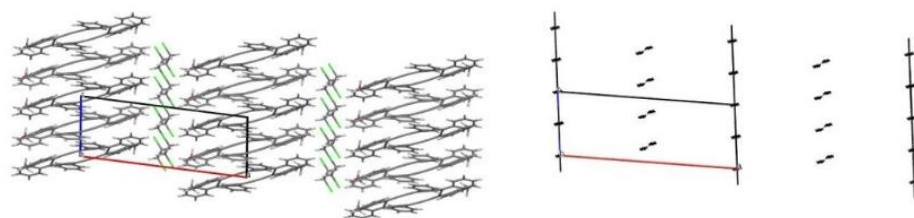


Рис. 5. Упаковка молекул та енергетично-векторних діаграм в кристалах сполуки **10**.

структури **10**, обидва компоненти дійсних со-кристалів беруть участь у формуванні БСМ. Ця різниця у формуванні БСМ кристалу двома сполуками може бути підставою для чіткої класифікації

змішаних кристалів на со-кристали та сольвати.

У випадку дііндоліл-карбо-бензолу **11**, збільшення розміру замісників у пара-положенні зумовлює збільшення непланарності молекули порівняно з **10**. Більший розмір замісників в молекулі **11** приводить до більш сильної взаємодії між БМ та



сусідніми молекулами, розташованими вище і нижче БМ, незважаючи на те, що слабкі водневі зв'язки  $C_{Ar}-H\dots\pi$  та  $C_{sp^3}-H\dots\pi$  є подібними до тих, що спостерігаються в кристалі **10**. В кристалах **11** БМ також оточена чотирма сусідніми молекулами, формуючи шари, паралельні кристалографічній площині (101), як і в кристалах **10**. Загальна енергія взаємодії всередині шару є більш ніж у п'ять разів вищою за енергію взаємодії між сусідніми шарами.

В кристалах **12** молекули карбо-бензолу мають в значній мірі непланарну загальну конформацію, що може зумовлювати відсутність  $\pi$ -стекінг взаємодій у найбільш сильно зв'язаних димерах. Натомість між молекулами існує багато взаємодій типу  $C_{Ar}-H\dots\pi$  та  $C_{sp^3}-H\dots\pi$ . Молекули **12** кристалізуються у вигляді сольвату з хлороформом у співвідношенні 1:2, що відображається на характері кристалічної структури. На відміну від **10** і **11**, в кристалах **12** спостерігається колончата структура (рис. 6). Енергія взаємодії між молекулами всередині колонки майже в шість разів перевищує енергію взаємодій БМ **12** з молекулами чотирьох сусідніх колонок. Як і спостерігалось раніше в кристалах **10**, молекули розчинника заповнюють простір між колонками (рис. 6). Молекули  $CHCl_3$  утворюють колонки, молекули в яких слабо взаємодіють між собою та з молекулами **12**.

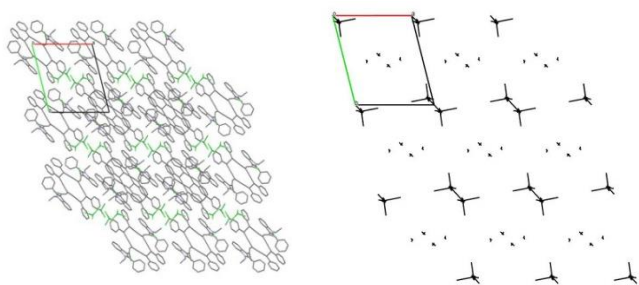


Рис. 6. Упаковка молекул та енергетично-векторних діаграм кристалічної сполуки **12**.

спостерігаються слабкі міжмолекулярні взаємодії  $C_{sp^3}-H\dots\pi$  між алкільними фрагментами та карбо-бензольними циклами. На відміну від **10**, молекули **13** не утворюють шари. Розрахунки енергій парних взаємодій між молекулами показують, що найбільш сильно зв'язані молекули **13** утворюють нескінченні колонки уздовж кристалографічного напрямку [010], що забезпечує щільну кристалічну упаковку. Енергія взаємодій між молекулами **13** в межах колонки є більш ніж у три рази вищою, ніж енергія взаємодій між БМ та молекулами шести сусідніх колонок.

Карбо-бензоли **14** та **15** мають однакові 9,9-дигексил-флуорен-2-ільні замісники, які безпосередньо з'єднані з макроциклом в **14** або відокремлені від нього ацетиленовим фрагментом в **15**. Кристалічна структура молекул **14** та **15** визначається насамперед різним порядком розташування чотирьох гексильних ланцюгів. Аналіз міжмолекулярних взаємодій в кристалах **14** та **15** вказує на колончатий тип БСМ. Проте різні орієнтації двох метильних фрагментів алкільних замісників **14** приводять до різниці у міжмолекулярних взаємодіях в межах колонки. В структурі **14** сусідні молекули зв'язані за допомогою як феніл-феніл, так і феніл-макроцикл стекінг взаємодій (з найкоротшими відстанями  $C\dots C$  в межах 3.37–3.39 Å). В кристалі **15** спостерігається лише стекінг взаємодії між флуоренільними та

Карбо-бензол **13** відноситься до так званих «ліпідних карбо-бензолів», з двома аліфатичними ланцюгами  $C_{14}$ , що збалансовують розширену ароматичну систему макроциклу  $C_{18}$ . Довжина аліфатичних ланцюжків  $C_{14}$  дозволяє зробити припущення про посилення дисперсійних взаємодій між молекулами **13**, не зважаючи на те, що дисперсійні взаємодії мають бути набагато слабкішими, ніж стекінг взаємодії. Також в кристалі **13**

фенільними фрагментами (з найкоротшою відстанню С...С 3.34 Å) без участі макроциклу С<sub>18</sub>. Таким чином, незначна зміна конформації периферичних фрагментів молекул **14** та **15** веде до помітних змін в типах міжмолекулярних взаємодій.

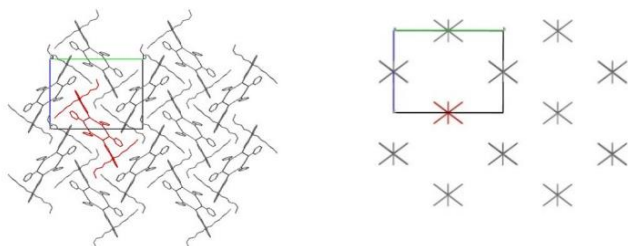


Рис. 7а. Упаковка молекул та енергетично-векторних діаграм в кристалах сполуки **14**.

різне співвідношення енергій парних взаємодій всередині колонки та між сусідніми колонками.

Підсумовуючи результати досліджень кристалічної будови макромолекул **10–15**, можна сказати, що збільшення розміру замісників та загальної непланарності молекули має визначальний вплив на формування БСМ. Можна припустити, що окрім стейкінг та С-Н...π взаємодій, БСМ таких великих молекул стабілізується додатково за допомогою неспецифічних взаємодій. Сольватні молекули не приймають участі у формуванні БСМ кристалу; вони можуть бути інтегровані всередину порожнин між БСМ і послабляти взаємодію між ними, як це спостерігалось у випадку кристалічних структур **10** і **12**. Слід відзначити, що кристалічну будову макромолекул та роль молекул розчинника в кристалі неможливо визначити без застосування запропонованої нами методики.

<b>16, 17</b>	CH <sub>3</sub> COOH
<b>18</b>	CF <sub>3</sub> COOH
<b>19</b>	PhCOOH
<b>20, 21</b>	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>
<b>22</b>	PhCONH <sub>2</sub>
<b>23</b>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> COOH + C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> CONH <sub>2</sub>
<b>24</b>	
<b>25</b>	

Основна відмінність в кристалічних структурах **14** та **15** зумовлена різницею в упаковці колонок БСМ (рис. 7а,б). Найбільш сильні взаємодії між молекулами, що належать до різних колонок, утворюють прямокутну сітку в кристалі **15** (рис. 7б) та деформовану чотирикутну сітку в кристалі **14** (рис. 7а). В цих двох структурах дуже подібне розташування колонок, але

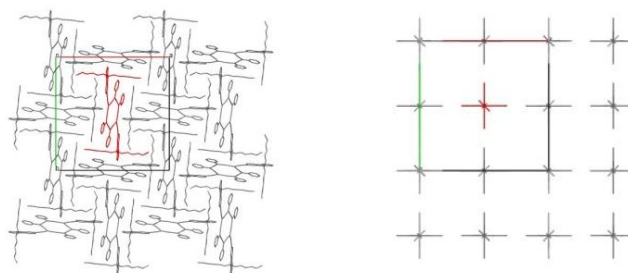


Рис. 7б. Упаковка молекул та енергетично-векторних діаграм в кристалах сполуки **15**.

У п'ятому розділі запропонований метод застосували для аналізу кристалічної будови модельних молекул, здатних утворювати тільки один супрамолекулярний синтон. Теорія синтонів є найсучаснішим підходом до аналізу кристалічної будови молекулярних кристалів. В рамках цієї теорії синтоном, який є будівельним блоком кристалічної структури, називають димери молекул, які зв'язані специфічними взаємодіями.

Протягом майже двадцяти років перелік синтонів було значно розширено, проте їх важко

порівнювати між собою, що приводить до певних обмежень у використанні концепції синтонів як для опису вже існуючих структур, так і у спробах передбачення будови молекулярних кристалів. Можна припустити, що всі молекулярні синтони можуть бути класифіковані відповідно до їх сили за даними розрахунку енергії міжмолекулярних взаємодій. Таким чином, можна очікувати, що формування кристалічної структури має бути зумовлене утворенням сильних синтонів, тоді як слабкі синтони можуть відігравати допоміжну роль.

Враховуючи ці припущення, корисно розглянути роль різних синтонів у формуванні кристалічної будови молекулярних кристалів з точки зору енергії міжмолекулярних взаємодій.

### Молекулярні синтони, утворені карбок-сильними та амідними групами.

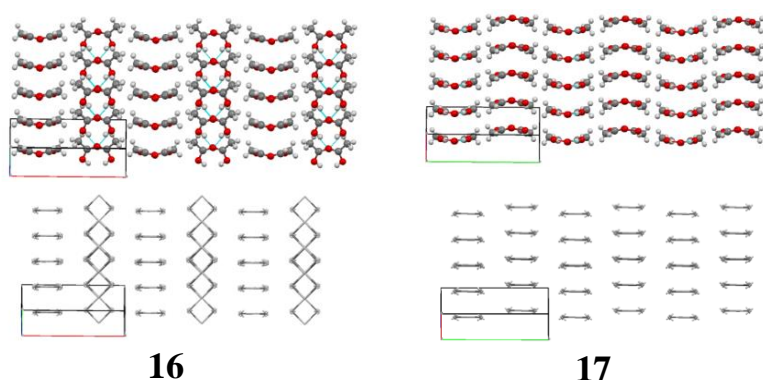


Рис. 8. Структура ланцюжків та їх упаковка в кристалах **16** та **17**.

Добре відомо, що карбоксильні та амідні групи можуть утворювати два типи молекулярних синтонів, в яких молекули зв'язані одним водневим зв'язком, що приводить до утворення нескінченних ланцюжків, або за допомогою двох водневих зв'язків, що приводить до формування циклічних димерів. Перший тип синтону спостерігається в кристалах двох поліморфних модифікацій оцтової кислоти (структури **16** та **17**). Кожна молекула оцтової кислоти зв'язана з двома сусідніми за допомогою еквівалентних водневих зв'язків. Енергія взаємодії між базовою молекулою (БМ) та кожним її сусідом в межах ланцюжка (два димери з сильним зв'язуванням між молекулами) майже в чотири рази вища, ніж енергія взаємодії в наступному за силою зв'язування димері. Таким чином, ланцюжок, утворений за рахунок водневих зв'язків, являє собою базовий структурний мотив (БСМ) цих кристалів. Дві поліморфні модифікації оцтової кислоти відрізняються характером взаємного розташування ланцюжків. У випадку структури **17** всі ланцюжки розташовані вздовж кристалографічного напрямку [10-1], а в кристалі **16** ланцюжки утворюють шари, паралельні кристалографічній площині (100) (рис. 8). Таким чином, обидва поліморфи мають однаковий БСМ, а поліморфізм кристалів оцтової кислоти зумовлений різною упаковкою БСМ.

Аналіз кристалічних структур сполук **18-23** показує, що найбільш поширеним способом зв'язування молекул, які містять лише одну карбоксильну або амідну групу, є утворення циклічного димеру за рахунок двох водневих зв'язків. Енергія взаємодії в таких димерах залежить від природи молекул, але вона зазвичай в 1,6 рази перевищує енергію наступної за силою зв'язування парної взаємодії в кожному з кристалів. Більш того, ці взаємодії є найсильнішими для молекул, що утворюють димер, на відміну від кристалів оцтової кислоти, де кожна молекула має сильні взаємодії з двома різними сусідніми молекулами. Це приводить до локального характеру таких циклічних димерів, що дає підстави розглядати їх як складну будівельну одиницю кристала. В такому випадку загальна кристалічна структура

розглядається як упаковка димерів.

### Синтони, які стабілізовано за допомогою N–H...N водневих зв'язків.

Відомо, що утворення двох типів синтонів відбувається за рахунок водневих зв'язків N–H...N у випадку, коли групи, що є донорами та акцепторами протонів, знаходяться у віцинальному положенні відносно одна одної, або розділені одним чи двома атомами Карбону. Піразол являє собою найпростішу молекулу, придатну для утворення синтонів першого типу. Аналіз його кристалічної структури **26** вказує на те, що молекули утворюють нескінченні ланцюжки/колонки, зв'язані за допомогою водневих зв'язків, як базовий структурний мотив.

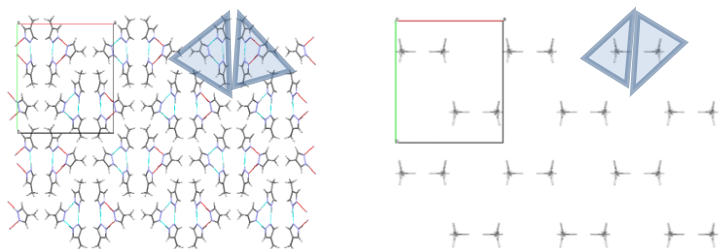


Рис. 9 Будова кристалу **27**


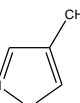
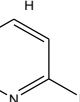
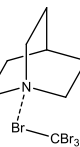



Молекули сполуки **27** утворюють молекулярні комплекси завдяки формуванню циклічної системи водневих зв'язків. Молекулярні комплекси об'єднані в колонки за рахунок стекінг взаємодій і розташовані вздовж кристалографічного напрямку [001] (рис. 9).

### Синтони, які утворені за

**участю гідроксильної групи.** Метанол – найпростіша органічна молекула, що містить гідроксильну групу. Беручи до уваги наявність лише однієї одночасно донорної та акцепторної групи в цій молекулі, можна очікувати утворення в кристалі ланцюжків за рахунок водневих зв'язків. Аналіз кристалічної будови сполук **29–31** підтверджує це припущення. Базовим структурним мотивом є зигзагоподібний ланцюжок, який стабілізовано водневими зв'язками.

**Синтони в кристалах з галогенними зв'язками та будова кристалів галогенметанів.** Останній час в літературі активно обговорюється припущення, що галогенні зв'язки відіграють значну роль в утворенні синтонів та формуванні кристалічної структури. Аналіз енергій міжмолекулярних взаємодій в кристалі **32** вказує на те, що молекулярний комплекс, зв'язаний галогенними зв'язками, може являти собою базову будівельну одиницю кристала.

Проте упаковка цих молекулярних комплексів є такою, що кристалічну будову сполуки **32** можна описати як майже ізотропну. Аналіз кристалічної структури **33** свідчить про відсутність будь-яких галогенних зв'язків. А знайдені в кристалах **34** та **35** галогенні зв'язки не беруть участі у формуванні базових структурних мотивів. Найбільш сильні взаємодії спостерігаються між паралельно розташованими молекулами за рахунок стекінг взаємодій, що приводить до утворення колонок вздовж кристалографічних напрямків [010] (в структурі **34**) та [100] (в структурі **35**), як БСМ. Аналіз кристалічної будови сполук **36–40** показав, що взаємодії Hal...Hal також не приймають участі у

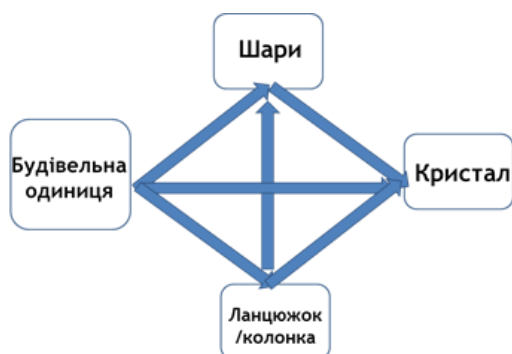
- 26** 
- 27** 
- 28** 
- 29** MeOH
- 30** EtOH
- 31** PhOH
- 32** 
- 33** 
- 34** 
- 35** 
- 36** CH<sub>3</sub>Cl
- 37** CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>
- 38** CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>
- 39–40** CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>



формуванні кристалів галогенметанів.

### Загальні тенденції утворення кристалічної структури органічних сполук.

Узагальнення та систематизація отриманих даних показують, що аналіз кристалічної структури на основі порівняння енергій парних взаємодій між



молекулами в кристалі дозволяє визначити рівні організації кристалічної структури. В залежності від співвідношення енергій взаємодії базової молекули з її сусідами, що входять в першу координаційну сферу, можна виділити будівельну одиницю (молекулу або асоціат сильно зв'язаних молекул), первинний базовий структурний мотив (ланцюжок або шар). В деяких структурах можуть бути присутні колонки, взаємодія між якими анізотропна, що

приводить до утворення шарів з сильно взаємодіючих колонок. В такому разі кристал має два рівні організації: колонка як первинний базовий структурний мотив та вторинний базовий структурний мотив (шар). Аналіз відсутності або присутності певного набору структурних мотивів дозволяє запропонувати класифікацію всіх органічних кристалів за рівнями їх організації: кристали з ізотропною упаковкою будівельних одиниць; колонкові кристали, де присутній тільки первинний БСМ – ланцюжок/колонка; шаруваті кристали, в яких первинний БСМ – шар; колонково-шаруваті кристали, що містять ланцюжки/колони, як первинний базовий структурний мотив, і шари, як вторинний БСМ (структура з двома рівнями організації).

**Роль синтонів у формуванні кристалічної будови молекулярних кристалів.** Аналіз рівнів організації молекулярного кристала та характеру міжмолекулярних взаємодій, що їх утворюють, дозволяє класифікувати також типи молекулярних синтонів. Звичайно, класифікація будь-яких синтонів є індивідуальною для кожної кристалічної структури. Це залежить від присутності в молекулі функціональних груп, які можуть утворювати стабільні взаємодії. Проте загальний порядок сили синтонів залишається тим самим для будь-якого кристала. В рамках окремої кристалічної структури синтони можна класифікувати відповідно до їх ролі у формуванні кристала:

1. Синтони, що відповідають за формування складної будівельної одиниці (асоціату молекул), можуть розглядатися як базові. Зазвичай вони утворені за рахунок найсильніших водневих зв'язків або стекінг взаємодій.

2. Синтони, що відповідають за формування первинного БСМ, можна класифікувати як первинні для даної кристалічної структури. Найчастіше такі синтони утворені також сильними водневими зв'язками.

3. Синтони, що відповідають за взаємодію первинних базових структурних мотивів, утворюючи вторинні БСМ. Такі синтони формуються за рахунок більш слабких взаємодій (некласичні водневі або галогенні зв'язки).

4. Взаємодії між вторинними БСМ забезпечуються допоміжними синтонами за рахунок найслабкіших в даній структурі взаємодій.

## ВИСНОВКИ

Запропонований новий метод аналізу кристалічної будови органічних сполук, що базується на квантово-хімічних розрахунках енергій парних взаємодій сусідніх молекул, геометрія яких отримана з експериментальних рентгенівських даних і додатково не оптимізована, виявився ефективним для молекулярних кристалів різних типів: таких, що містять сильні водневі зв'язки, таких, що містять тільки слабкі міжмолекулярні взаємодії, таких, в яких нема жодних специфічних взаємодій.

1. Перехід від порівняння абсолютних значень енергій до аналізу співвідношення нормованих на найсильнішу в кристалі енергію парної молекулярної взаємодії робить аналіз кристалічної будови відносно незалежним від обраного квантово-хімічного методу та базису розрахунку. Використання запропонованих у дисертації енергетично-векторних діаграм дозволяє інтерпретувати будову кристала навіть для найскладніших об'єктів.

2. За даними аналізу енергій взаємодій, що були проведені в роботі, будова будь-якого органічного кристала має декілька рівнів організації. При цьому будівельною одиницею органічних кристалів може бути або молекула або асоціат сильно зв'язаних молекул. Серед рівнів організації можна виділити найважливіші структурні ситуації:

–відсутність базових структурних мотивів у випадку неможливості виділити найсильніші серед розрахованих взаємодій;

–ланцюжок/колонка як первинний базовий структурний мотив у випадку двох найсильніших за енергією взаємодій;

–шар як первинний базовий структурний мотив у випадку 3 та більше найсильніших взаємодій;

–дворівнева колончасто-шарувата як складна комбінована структура.

3. Виділення певних рівнів організації структури створює передумови до класифікації органічних кристалів за типами: ізотропні, колончасті, шаруваті та колончасто-шаруваті. Така класифікація може бути інтерпретована як аналог структурних типів що реалізуються в неорганічних кристалах.

4. Аналіз міжмолекулярних взаємодій в рамках складної будівельної одиниці або базових структурних мотивів (первинного та вторинного) дає можливість класифікувати всі присутні в кристалічній структурі синтони як базові, первинні, вторинні та допоміжні відповідно до того, утворення яких структурних мотивів вони забезпечують. Класифікація синтонів діє тільки в рамках окремого кристала і може змінюватися для різних кристалічних структур.

5. Показано, що в змішаних кристалах аналіз участі одного або двох компонентів в утворенні базового структурного мотиву може бути критерієм для розділення на сольвати та со-кристали. В кристалічній структурі сольватів базовий структурний мотив утворюється тільки одним компонентом, а в со-кристалах обидва компоненти входять до базового структурного мотиву.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. 2,2-Dimethyl-6-(4-nitrophenyl)-4-phenyl-1,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-3-ene / V.V.Dyakonenko, O.V. Shishkin, A.V. Zbruev, S.M.Desenko // Acta Cryst., Sect.E. – 2005. – Vol. E61. – P. 0667-0668. *Здобувачем виконано рентгеноструктурні дослідження сполуки, виконано аналіз будови структури, підготовлено статтю до друку.*

2. Layered crystal structure of bicyclic aziridines as revealed by analysis of intermolecular interactions energy / V.V.Dyakonenko, A.V.Maleev, A.I.Zbruyev, V.A.Chebanov, S.M.Desenko, O.V.Shishkin // CrystEngComm. – 2010. – Vol. 12. – № 6. – P. 1816-1823. *Здобувачем виконано рентгеноструктурні дослідження сполук, виконано квантово-хімічні розрахунки, участь у підготовці статті до друку.*

3. Columnar supramolecular architecture of crystals of 2-(4-Iodophenyl)-1,10-phenanthroline derived from values of intermolecular interaction energy / O.V.Shishkin, V.V.Dyakonenko, A.V.Maleev, D.Schollmeyer, M.O.Vysotsky. // CrystEngComm. – 2011. – Vol. 13.– № 3.– P. 800-805. *Здобувачем виконано аналіз будови структури, квантово-хімічні розрахунки, участь у підготовці статті до друку.*

4. Shishkin O.V. Supramolecular architecture of crystals of fused hydrocarbons based on topology of intermolecular interactions / O.V.Shishkin, V.V.Dyakonenko, A.V.Maleev // CrystEngComm. – 2012. – Vol. 14. – № 5.– P. 1795-1804. *Здобувачем виконано аналіз будови структури, квантово-хімічні розрахунки, участь у підготовці статті до друку.*

5. Supramolecular architecture of substituted tetraphenyl carbo-benzenes from the energetic viewpoint / S.V. Shishkina, V.V. Dyakonenko, O.V. Shishkin, Valerie Marval, Remi Chauvin // ChemPhysChem. – 2017. – Vol. 18. – P. 2499-2508. *Здобувачем виконано квантово-хімічні розрахунки, участь у підготовці статті до друку.*

6. Role of supramolecular synthons in the formation of the supramolecular architecture of molecular crystals revisited from an energetic viewpoint / O.V. Shishkin, R.I. Zubatyuk, S.V. Shishkina, V.V. Dyakonenko, V.V. Medvediev // Phys.Chem.Chem.Phys. – 2014. – Vol. 16.– P. 6773-6786. *Здобувачем виконано квантово-хімічні розрахунки, участь у підготовці статті до друку.*

7. Synthesis and investigation of photo- and radiochromic polycyclic aziridines / A.I.Zbruev, V.A.Chebanov, S.M.Desenko, V.V.Vashchenko, L.N.Lisetsky, A.O.Doroshenko, V.V.Dyakonenko // International conference “Chemistry of heterocyclic compounds”, Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles, 2-6 October, 2006: abstract – Kharkiv (Ukraine), 2006. – P. 179. *Здобувачем виконано рентгеноструктурні дослідження сполук, виконано аналіз будови структур.*

8. Дьяконенко В.В. Анализ кристаллической упаковки бициклических азиридинов на основе квантово-химических расчетов энергий межмолекулярных взаимодействий / В.В. Дьяконенко // VI Всеукраинская конференция молодых ученых и студентов по актуальным вопросам химии, 3-6 июня, 2008: Тезисы док. – Харьков (Украина), 2008. – С. 56. *Здобувачем виконано рентгеноструктурні дослідження сполук, виконано аналіз будови структур, квантово-хімічні розрахунки, підготовлено усну доповідь.*

9. Анализ кристаллической упаковки бициклических азиридинов с точки зрения энергии межмолекулярных взаимодействий. / В.В.Дьяконенко, А.В.Малеєв, А.И.Збруєв, С.М.Десенко, О.В.Шишкин // Конференция-школа для молодых ученых «Дифракционные методы исследования вещества: от молекул к кристаллам и наноматериалам». 30.06-03.07.2008: Тезисы док. – Черногловка (Российская Федерация), 2008. – С. 15. *Здобувачем виконано рентгеноструктурні дослідження сполук, виконано аналіз будови структур, квантово-хімічні розрахунки, підготовлено постерну доповідь.*

10. Dyakonenko V.V. Supramolecular architecture of crystals of heterocyclic analogues of fused and caged hydrocarbons/ V.V.Dyakonenko, O.V.Shishkin // VII<sup>th</sup> International Conference in Chemistry “Kyiv-Toulouse”, 2-7 June 2013: abstract– Kyiv (Ukraine), 2013. – P. 68. *Здобувачем виконано аналіз будови структур, квантово-хімічні розрахунки, підготовлено постерну доповідь.*

11. Dyakonenko V.V. Supramolecular architecture of crystals of heterocyclic analogues of fused and caged hydrocarbons derived from intermolecular interactions / V.V.Dyakonenko, O.V.Shishkin. // V<sup>th</sup> International Symposium «Methods and Applications of Computational Chemistry», 1-5 July, 2013: abstract – Kharkiv (Ukraine), 2013. – P. 105. *Здобувачем виконано аналіз будови структур, квантово-хімічні розрахунки, підготовлено усну доповідь.*

12. Дьяконенко В.В. Роль дисперсионных и электростатических взаимодействий при образовании кристаллической структуры гетероциклических углеводородов / В.В. Дьяконенко, С.В. Шишкіна, О.В. Шишкін // VII Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2015», 20-22 квітня, 2015 : Тези доп. – Харків (Україна), 2015. – С. 136. *Здобувачем виконано аналіз будови структур, квантово-хімічні розрахунки, підготовлено усну доповідь.*

13. Dyakonenko V.V. Role of dispersion and electrostatic interactions in the formation of supramolecular architecture of molecular crystals: case of caged heterocycles. / V.V. Dyakonenko, S.V. Shishkina, O.V. Shishkin // VIII<sup>th</sup> International Conference in Chemistry “Toulouse-Kiev”, June 1-4, 2015 : abstract – Toulouse (France), 2015. – С. 80. *Здобувачем виконано аналіз будови структур, квантово-хімічні розрахунки, підготовлено постерну доповідь.*

14. Супрамолекулярна архітектура кристалів макроциклічних карбомерів бензолу / В.В. Дьяконенко, С.В. Шишкіна, О.В. Шишкін, Р. Шовен // XXIV Українська конференція з органічної хімії, 19-23 вересня 2016: Тези доп. – Полтава (Україна), 2016.– С. 113. *Здобувачем виконано аналіз будови структур, квантово-хімічні розрахунки, підготовлено постерну доповідь.*

15. Role of the halogen bonds in the crystal packing formation / V.V.Dyakonenko, S.V.Shishkina, S.M.Pluzhnik-Gladyr, G.L.Kamalov // IX International Conference in Chemistry “Kyiv-Toulouse”, 4-5 June 2017: abstract – Kyiv (Ukraine), 2017. – P.123. *Здобувачем виконано аналіз будови структур, квантово-хімічні розрахунки, підготовлено постерну доповідь.*

## АНОТАЦІЯ

**Дьяконенко В.В. Будова органічних кристалів на основі аналізу енергій взаємодій між молекулами.** –Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – «фізична хімія». – Харківській національний університет імені В.Н. Каразіна, Харків, 2018.

Дисертація присвячена розробці нового методу вивчення кристалічної будови органічних сполук, яка ґрунтується на аналізі енергій взаємодій між молекулами в кристалі. На серіях модельних кристалів показано, що створений метод досить універсальний і може бути застосований для вивчення кристалічної структури органічних сполук різних типів з точки зору супрамолекулярної хімії (таких, що можуть утворювати декілька близьких за характеристиками міжмолекулярних

взаємодій; або таких, що зовсім не утворюють специфічні взаємодії), а також структур макромолекул.

Запропоновано спосіб візуалізації розрахованих квантово-хімічними методами енергій парних взаємодій за допомогою енергетично-векторних діаграм. В рамках цього способу аналізуються не абсолютні значення енергій, а їх відносні величини, нормалізовані на відстань між взаємодіючими молекулами та енергію найсильнішої взаємодії в кристалі. Це робить розроблений метод майже незалежною від методу розрахунку енергій.

Аналіз участі одного або обох компонентів змішаних кристалів в утворенні базового структурного мотиву дає підстави для їх розділення на сольвати та со-кристали. Показано, що в кристалічній структурі сольватів базовий структурний мотив утворюється тільки одним з компонентів, а в со-кристалах обидва компоненти входять до базового структурного мотиву.

Застосування запропонованого методу для аналізу кристалічної структури ряду модельних органічних сполук дозволило виділити різні рівні організації молекулярних кристалів: сильно зв'язані енергетично ланцюжки/колонки або шари як первинні базові структурні мотиви, шари сильно взаємодіючих колонок як вторинні структурні мотиви.

Виділення рівнів організації структури створює передумови до класифікації всіх органічних кристалів. У разі неможливості виділення будь-якого структурного мотиву кристал можна класифікувати як ізотропний. Відповідно до типу первинного базового структурного мотиву, кристал може бути колончатим або шаруватим. При існуванні двох рівнів організації (колонок як первинного базового структурного мотиву і шарів як вторинного структурного мотиву) кристал є колончато-шаруватим.

Забезпечуючи подальший розвиток теорії синтонів, можна запропонувати їх класифікацію в рамках окремого кристалу відповідно до того, який структурний мотив вони утворюють. Можна виділити базові синтони, що утворюють асоціат молекул як будівельну одиницю кристала; первинні та вторинні, що відповідають за формування відповідного структурного мотиву, та допоміжні, що забезпечують взаємодію між вторинними структурними мотивами.

**Ключові слова:** міжмолекулярні взаємодії, молекулярна структура, кристалічна структура, міжмолекулярні водневі зв'язки, стекінг взаємодія, галогенні зв'язки, енергія взаємодій між молекулами.

## АННОТАЦІЯ

**Дьяконенко В.В. Строение органических кристаллов на основе анализа энергий взаимодействий между молекулами.** – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия». Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, 2018.

Диссертация посвящена разработке нового метода изучения кристаллического строения органических соединений, основанной на анализе энергий взаимодействий между молекулами в кристалле. Используя серии модельных кристаллов показано, что предложенный метод достаточно универсален и применим для изучения кристаллической структуры органических соединений различных типов (образующих несколько близких по характеристикам межмолекулярных

взаимодействий, не образующих специфические взаимодействия, а также структур макромолекул). Предложен способ визуализации рассчитанных квантово-химическими методами энергий парных взаимодействий с помощью энергетически-векторных диаграмм.

Применение предложенного метода для анализа кристаллической структуры ряда модельных органических соединений позволило выделить различные уровни организации молекулярных кристаллов (цепочки/колонки; слои; слои, состоящие из сильно взаимодействующих колонок), что создает предпосылки для классификации всех органических кристаллов на изотропные, колончатые, слоистые или колончато-слоистые. В качестве дальнейшего развития теории синтонов предложена их классификация в рамках отдельного кристалла в соответствии с тем, какой базовый структурный мотив они образуют (базовые, первичные, вторичные, вспомогательные).

**Ключевые слова:** межмолекулярные взаимодействия, молекулярная структура, кристаллическая структура, межмолекулярные водородные связи, стэкинг взаимодействия, галогенные связи, энергия взаимодействий между молекулами.

## ABSTRACT

**Dyakonenko V.V. The structure of organic crystals based on the analysis of interaction energies between molecules.** – Manuscript.

Thesis for the Candidate of sciences degree in Chemistry, specialty 02.00.04 – «Physical chemistry». V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 2018.

The thesis is devoted to the development of a new method for studying of a crystal structure of organic compounds, based on the analysis of the interaction energies between molecules in a crystal. Using series of model crystals it was shown that the proposed procedure is quite universal and can be used to study the crystal structure of organic compounds of various types (contained intermolecular interactions with close geometrical characteristics, without any specific interactions or structures of macromolecules). It has been proposed the new method of visualization of the pairwise interaction energies calculated by quantum-chemical methods using energy-vector diagrams.

The use of the proposed method for analyzing of the crystal structures of organic compounds has made it possible to distinguish the different levels of organization of molecular crystals (chains/columns, layers, layers consisting of strongly interacting columns), which creates the prerequisites for classifying all organic crystals into isotropic, columnar, layered or columnar- layered.

As a further development of the synthon theory it is possible to propose the classification of synthon within the framework of an individual crystal in accordance with what basic structural motif they form (basic, primary, secondary, auxiliary).

**Key words:** intermolecular interactions, molecular structure, crystals structure, intermolecular hydrogen bonds, stacking interaction, halogen bonds, energy of interactions between molecules.