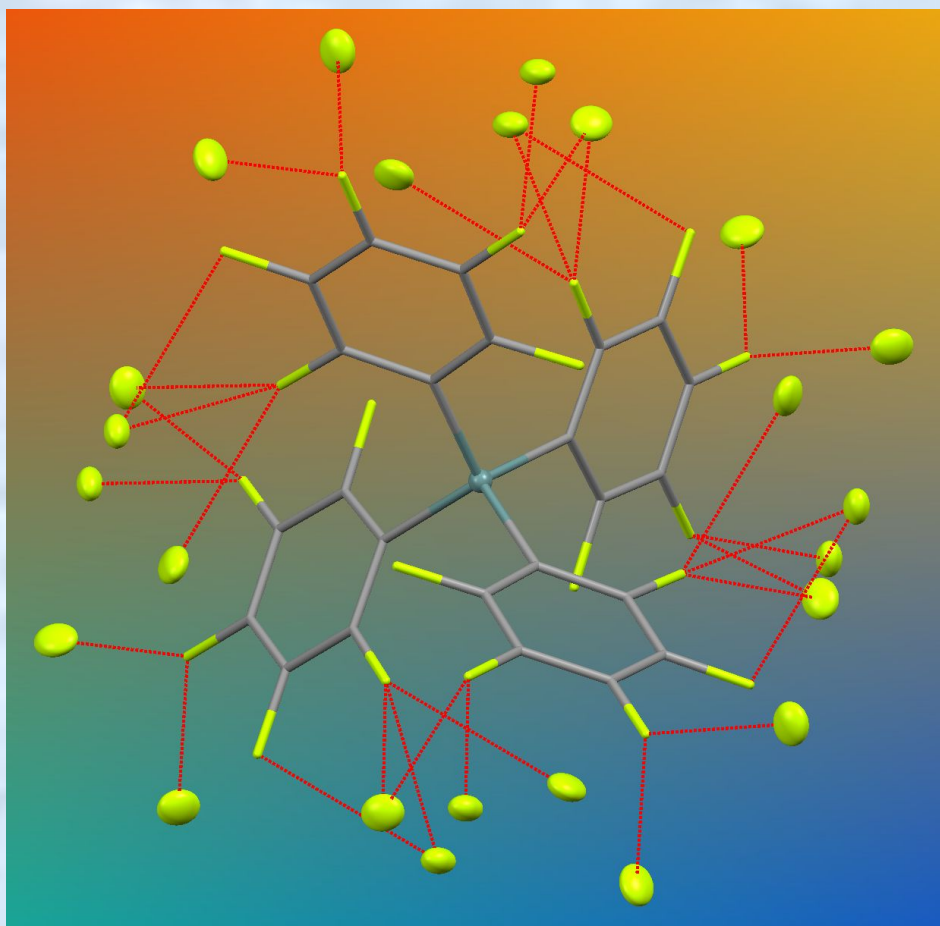


Влияние межмолекулярных F...F контактов на энергию кристаллической решетки металлоорганических комплексов Ge

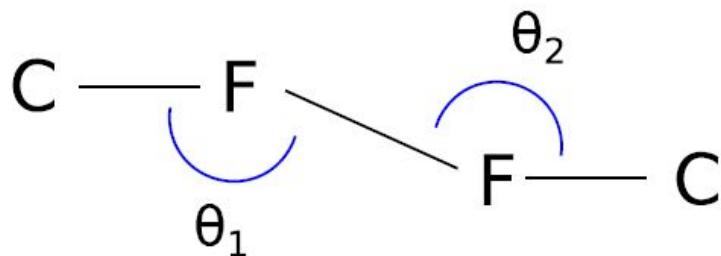


Докладчик:
Румянцев Р. В.
Научный рук.:
д.х.н. Фукин Г. К.

Изменение энтальпии сублимации при фторировании

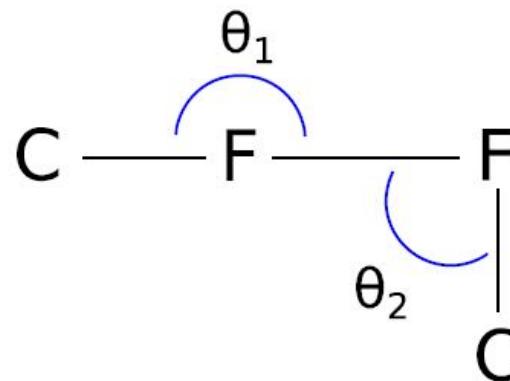
Соединение	$\Delta_{\text{sub}} H$, ккал/моль	Летучесть	Фторированный аналог	$\Delta_{\text{sub}} H$, ккал/моль	Источник
n-C ₁₆ H ₃₄	32.0-32.3	↑	n-C ₁₆ F ₃₄	24.8	J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 39, No. 4, 2010
C ₆₀ H ₃₆	36.3-41.8	↑	C ₆₀ F ₃₆	32.0	
C ₁₅ H ₂₁ CoO ₆	17.7-33.9	↑	C ₁₅ H ₃ CoF ₁₈ O ₆	17.4	
C ₁₅ H ₂₁ GaO ₆	21.5	↑	C ₁₅ H ₃ F ₁₈ GaO ₆	12.7	
C ₁₀ H ₁₄ O ₄ Pb	20.8-24.4	↓	C ₁₀ H ₂ F ₁₂ O ₄ Pb	26.5	

Внутри- и межмолекулярные $F\dots F$ взаимодействия



Type I (trans)

$$\theta_1 \approx \theta_2$$

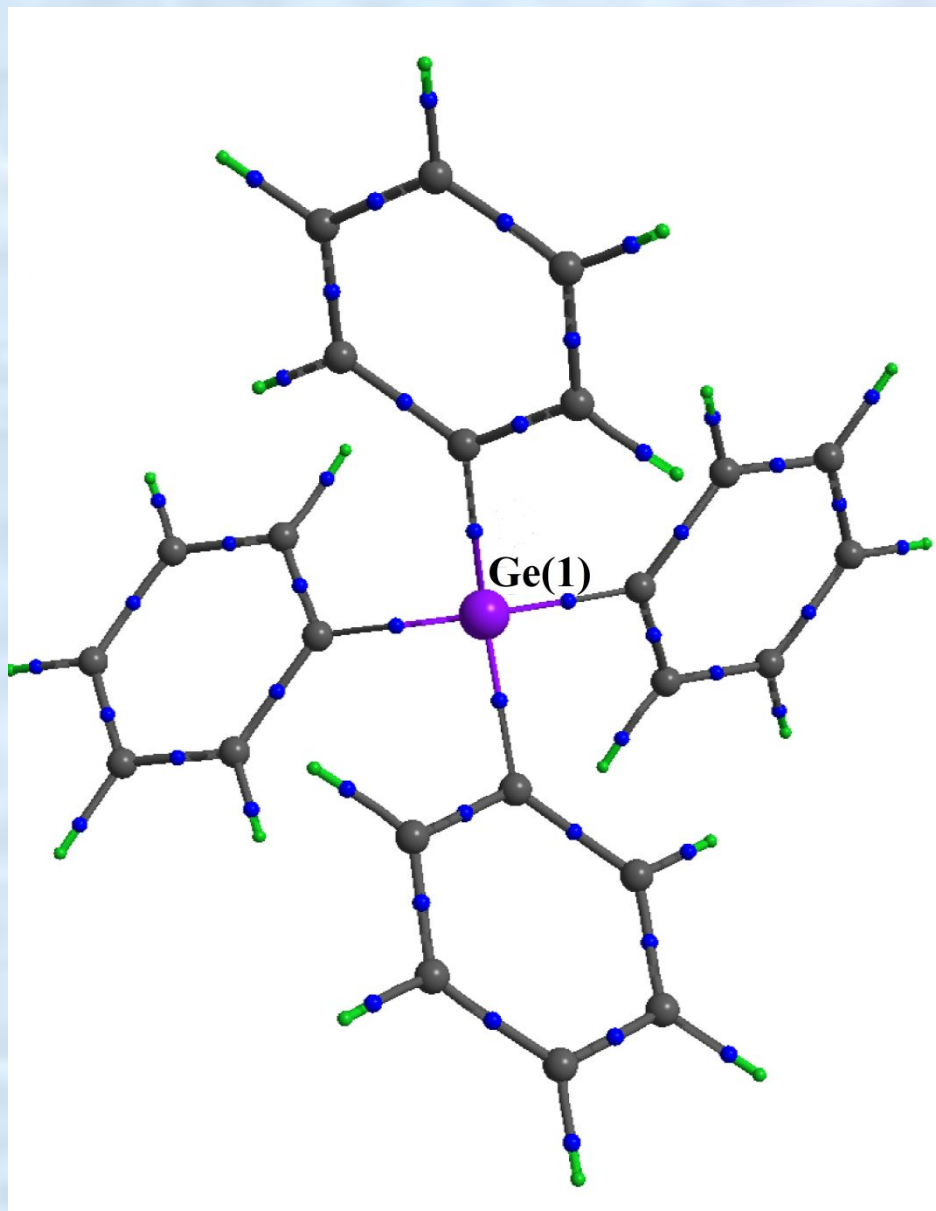


Type II

$$\theta_1 \approx 180^\circ; \theta_2 \approx 90^\circ$$

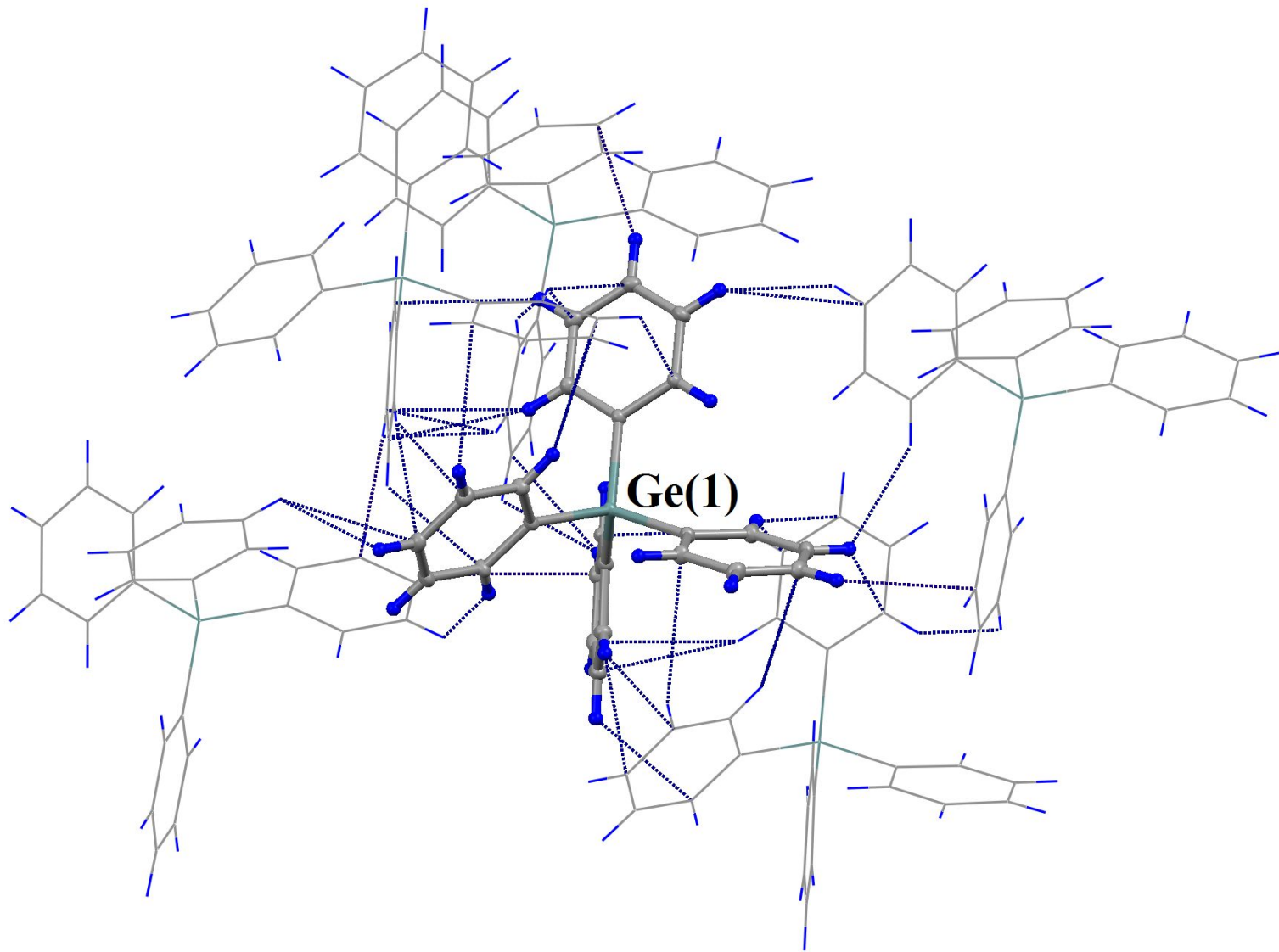
Struct. Chem., 2016, 27, 17–24

Экспериментальный молекулярный граф $(C_6H_5)_4Ge$



Атом	Заряд, e
GE1	1.40
C	-0.43 ÷ -0.05
H	0.11 ÷ 0.22

Фрагмент кристаллической упаковки $(C_6H_5)_4Ge$



Межмолекулярные Н...Н взаимодействия в кристалле $(C_6H_5)_4Ge$

Контакт	Н...Н, Å	$\theta_1, ^\circ$	$\theta_2, ^\circ$	(Н...Н)- $\Sigma VdW,^* \text{ \AA}$	E_{EML}^{**} ккал/ моль
4*Н2А...Н5А	2.984	118.95	137.49	0.964	-0.25
4*Н5А...Н2А	2.984	118.95	137.49	0.964	-0.25
4*Н4А...Н5А	2.970	173.05	74.41	0.95	-0.28
4*Н5А...Н4А	2.970	173.05	74.41	0.95	-0.28
4*Н4А...Н4А	2.666	132.14	132.14	0.646	-0.43
4*Н5А...Н6А	2.828	112.69	114.00	0.808	-0.45
4*Н6А...Н5А	2.828	112.69	114.00	0.808	-0.45
4*Н4А...Н5А	2.594	106.88	129.84	0.574	-0.75
4*Н5А...Н4А	2.594	106.88	129.84	0.574	-0.75
4*Н3А...Н6А	2.476	124.28	149.77	0.456	-0.77
4*Н6А...Н3А	2.476	124.28	149.77	0.456	-0.77
Всего:	44 взаимодействия				-21.80

Энергия взаимодействия

* – $VdW(H) = 1.01 \text{ \AA}$ [S. S. Batsanov, Inorganic Materials, Vol. 37, No. 9, 2001, pp. 871–885]

** – Энергия контактов рассчитана с использованием корреляции Эспинозы-Моллинса-Лекомта [E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte, Chem. Phys. Let., 1998, 285, 170–173]

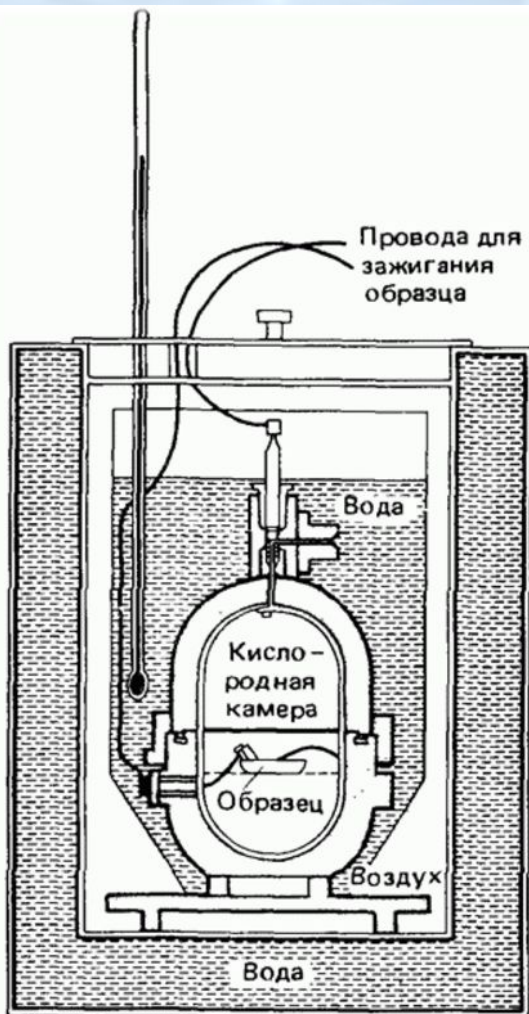
Межмолекулярные C...H взаимодействия в кристалле $(C_6H_5)_4Ge$

Контакт	C...H, Å	(C...H)- $\Sigma VdW,^* \text{ Å}$	E _{EML} , ккал/ моль
4*C3...H3A	3.227	0.517	-0.47
4*H3A...C3	3.227	0.517	-0.47
4*H3A...C6	3.046	0.336	-0.68
4*C6...H3A	3.046	0.336	-0.68
4*H4A...C5	2.865	0.155	-0.73
4*C5...H4A	2.865	0.155	-0.73
4*H2A...C3	2.927	0.217	-1.00
4*C3...H2A	2.927	0.217	-1.00
Всего:	32 взаимодействия		-23.07

Энергия взаимодействия

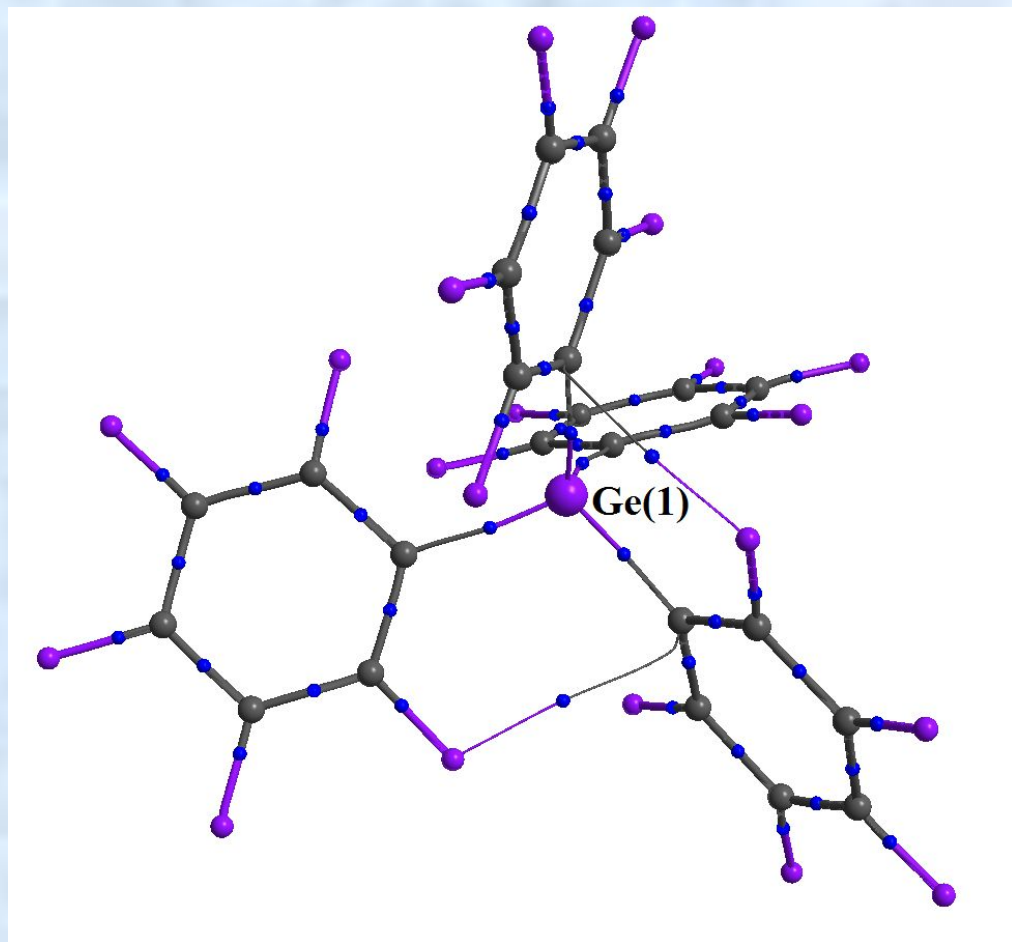
* – VdW(H)= 1.01 Å, VdW(C)= 1.70 Å [S. S. Batsanov, Inorganic Materials, Vol. 37, No. 9, 2001, pp. 871–885]

Энтальпия сублимации $(C_6H_5)_4Ge$



T, К	$\Delta_{\text{sub}} H$, ккал/ моль	Метод	Источник
100	44.9	РСА	
298	40.3±2.0		Pilcher G., Skinner H.A., Thermochemistry of organometallic compounds, 1983, 43-90
298	37.5±1.0	СС-РВ	Kana'an A.S., J. Chem. Thermodyn., 1974, 6, 191
441	35.5	МНК по данным давления пара	Stephenson R.M., Malanowski S., Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds, 1987

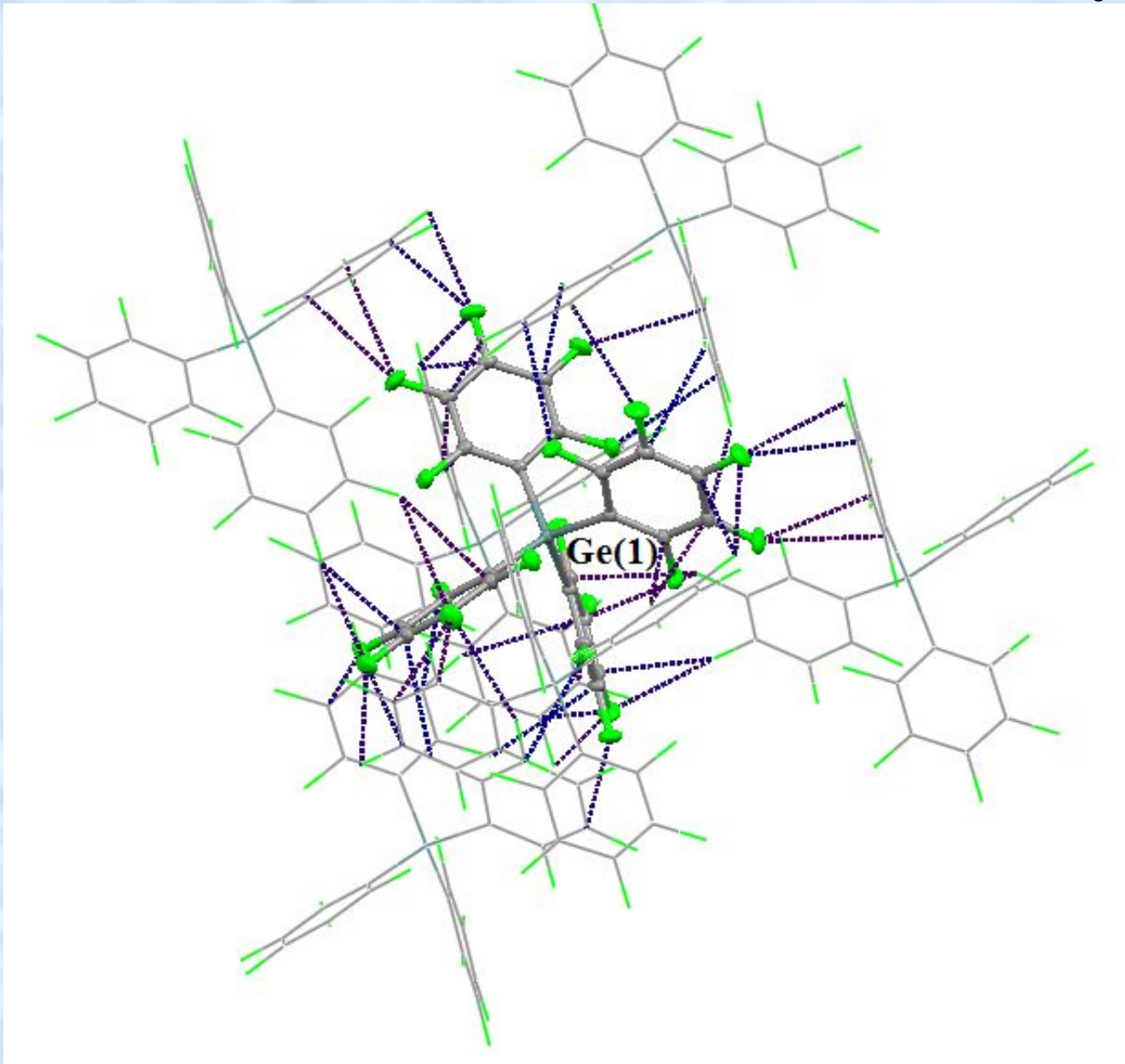
Экспериментальный молекулярный граф $(C_6F_5)_4Ge$



Атом	Заряд, e
GE1	1.50
F	-0.65 ÷ -0.51
C	-0.26 ÷ 0.58

Контакт	C...F, Å	(C...F)- Σ VdW, Å	E_{EML} , ккал/ моль
C...F	2.977	-0.223	-1.79
F...C	2.977	-0.223	-1.79
Всего:			-3.58

Фрагмент кристаллической упаковки $(C_6F_5)_4Ge$



Межмолекулярные F...F взаимодействия в кристалле $(C_6F_5)_4Ge$

Контакт	F...F, Å	$\theta_1, ^\circ$	$\theta_2, ^\circ$	(F...F)- Σ VdW, * Å	E_{EML} , ккал/ моль
4*F4...F5	3.058	102.12	129.25	0.058	-0.65
4*F5...F4	3.058	129.25	102.12	0.058	-0.65
4*F5...F5	3.073	102.90	102.90	0.073	-0.65
4*F2...F5	3.016	141.87	158.07	0.016	-0.69
4*F5...F2	3.016	158.07	141.87	0.016	-0.69
4*F2...F2	3.026	85.67	85.67	0.026	-1.01
4*F3...F3	2.845	88.95	137.06	-0.155	-1.45
4*F3...F3	2.845	137.06	88.95	-0.155	-1.45
Всего:	32 взаимодействия				-28.85

Энергия взаимодействия

* – VdW(F) = 1.50 Å [S. S. Batsanov, Inorganic Materials, Vol. 37, No. 9, 2001, pp. 871–885]

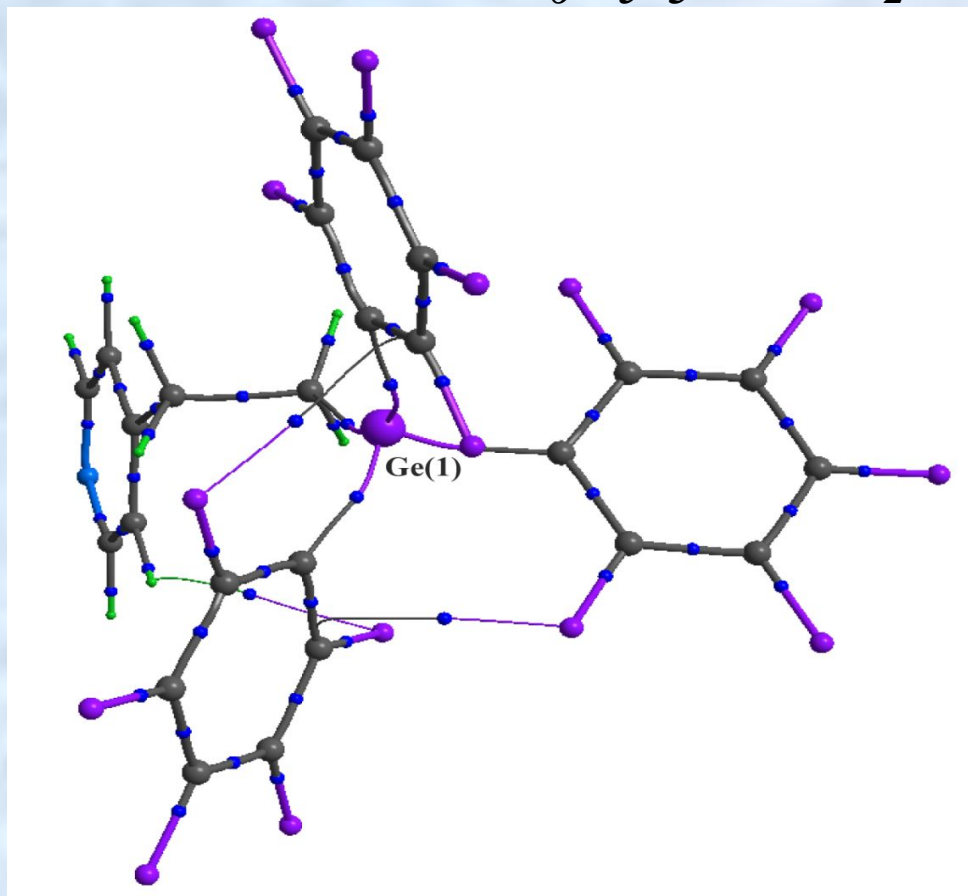
Межмолекулярные C...F взаимодействия в кристалле $(C_6F_5)_4Ge$

Контакт	C...F, Å	(C...F)- Σ VdW,* Å	E _{EML} , ккал/моль
4*F1...C3	3.164	-0.036	-0.89
4*C3...F1	3.164	-0.036	-0.89
4*C5...F2	3.090	-0.11	-1.04
4*F2...C5	3.090	-0.11	-1.04
4*F4...C5	3.029	-0.171	-1.50
4*C5...F4	3.029	-0.171	-1.50
Всего:	24 взаимодействия		-27.47

Энергия взаимодействия

* – VdW(F)= 1.50 Å, VdW(C)= 1.70 Å [S. S. Batsanov, Inorganic Materials, Vol. 37, No. 9, 2001, pp. 871–885]

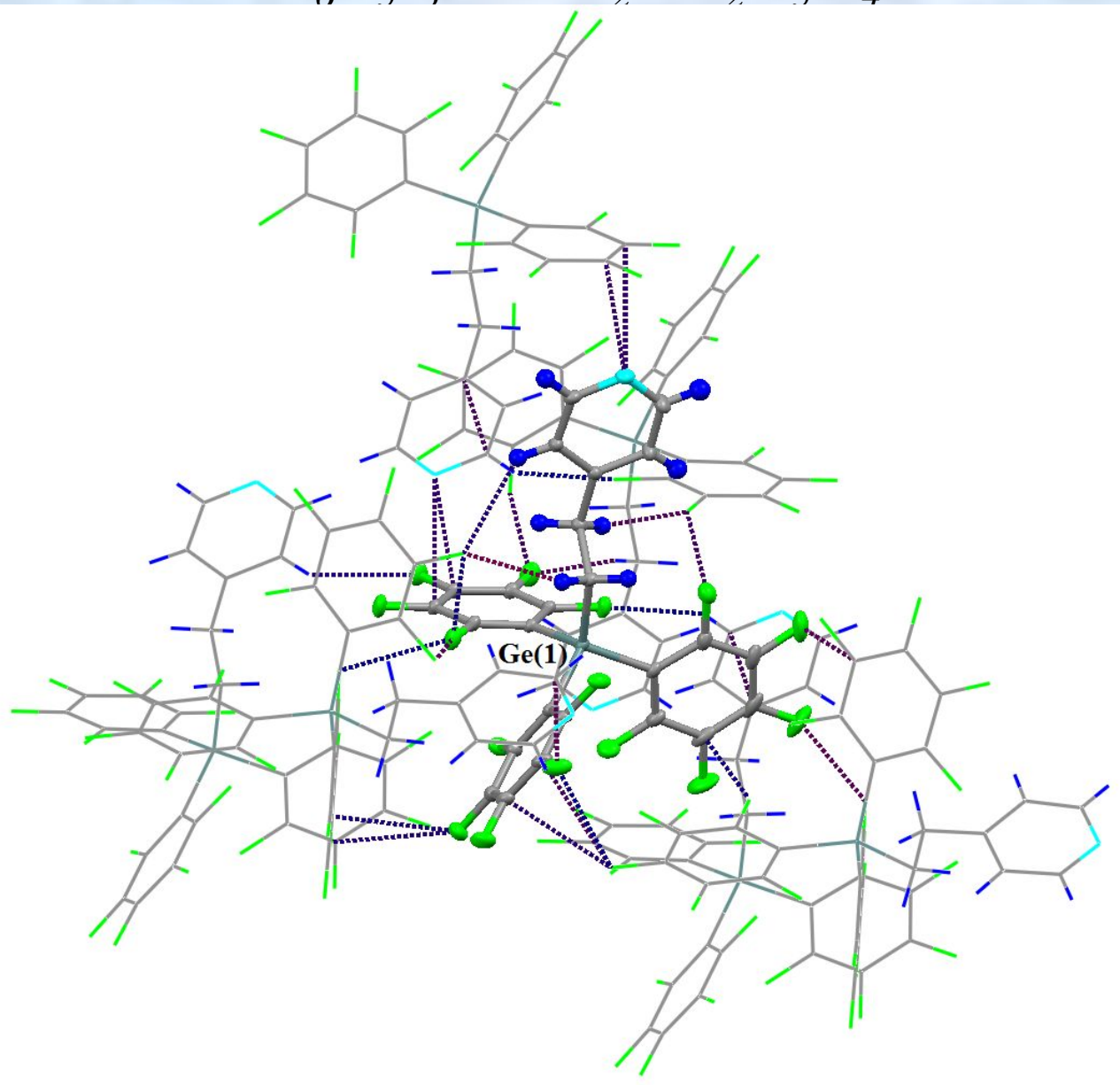
Экспериментальный молекулярный граф



Атом	Заряд, e
GE1	1.44
F	-0.61 ÷ -0.51
C	-0.43 ÷ 0.66
N	-1.03
H	0.14 ÷ 0.36

Контакт	X...Y, Å	(X...Y)- Σ VdW, Å	E_{EML} , ккал/ моль
C...F	2.911	-0.289	-1.96
C...F	2.887	-0.313	-2.11
F...H	3.102	0.592	-0.44
Всего:			-4.50

Фрагмент кристаллической упаковки
 $(C_6F_5)_3GeCH_2CH_2C_5H_4N$



Межмолекулярные F...F взаимодействия в кристалле $(C_6F_5)_3GeCH_2CH_2C_5H_4N$

Контакт	F...F, Å	$\theta_1, ^\circ$	$\theta_2, ^\circ$	(F...F)- ΣVdW , Å	E_{EML} , ккал/ моль
F6A...F6A	3.857	111.42	111.42	0.857	-0.05
F12A...F9B	3.367	74.83	134.22	0.367	-0.17
F11A...F17A	3.400	125.72	127.62	0.400	-0.25
F17A...F11A	3.400	127.62	125.72	0.400	-0.25
F18A...F17B	3.266	123.78	116.61	0.266	-0.38
F17A...F17B	3.200	124.62	108.01	0.200	-0.46
F3A...F5B	3.204	147.59	86.79	0.204	-0.52
F9A...F5B	3.786	62.80	101.32	0.786	-0.58
F5A...F15A	3.125	88.71	149.47	0.125	-0.62
F15A...F5A	3.125	149.47	88.71	0.125	-0.62
F4A...F5A	3.084	131.46	98.40	0.084	-0.67
F17A...F12B	2.983	91.17	159.52	-0.017	-0.87
F6A...F15A	2.919	175.20	115.18	-0.081	-0.95
F15A...F6A	2.919	115.18	175.20	-0.081	-0.95
F18A...F18B	2.932	108.56	130.33	-0.068	-0.96
F16A...F12B	2.936	92.31	110.16	-0.064	-1.01
F14A...F14A	2.842	163.13	163.13	-0.158	-1.13
F5A...F4A	3.084	98.40	131.46	0.084	-1.16
F9A...F18B	2.908	96.28	115.13	-0.092	-1.16
F4A...F4A	2.870	103.79	103.79	-0.130	-1.29
F12A...F16A	2.769	172.34	112.11	-0.231	-1.52
F16A...F12A	2.769	112.11	172.34	-0.231	-1.52
F18A...F4B	2.759	134.54	116.06	-0.241	-1.52
F5A...F10B	2.816	90.17	108.38	-0.184	-1.56
F8A...F18B	2.767	100.39	166.83	-0.233	-1.58
Всего:	25 взаимодействий				-21.74

Энергия взаимодействия

Межмолекулярные F...H взаимодействия в кристалле $(C_6F_5)_3GeCH_2CH_2C_5H_4N$

Контакт	F...H, Å	$\theta_1, ^\circ$	$\theta_2, ^\circ$	(F...H)- Σ VdW, Å	E_{EML} , ккал/ моль
F17A...H19D	3.133	140.18	145.58	0.623	-0.24
H22A...F6B	3.239	131.09	107.11	0.729	-0.29
H19A...F15A	2.982	169.58	127.47	0.472	-0.42
F15A...H19A	2.982	116.06	132.93	0.472	-0.43
H19B...F10B	3.030	133.85	82.61	0.520	-0.44
F10A...H22B	3.024	112.33	138.35	0.514	-0.45
F15A...H20B	2.904	160.97	127.56	0.394	-0.51
H20B...F15A	2.904	127.56	160.97	0.394	-0.51
F4A...H25A	3.004	108.00	119.18	0.494	-0.55
H25A...F4A	3.004	119.18	108.00	0.494	-0.55
F14A...H19A	2.711	127.47	169.58	0.201	-0.71
H19A...F14A	2.711	132.93	116.06	0.201	-0.71
H22A...F5B	2.822	130.46	119.22	0.312	-0.75
F5A...H25A	2.857	112.52	118.24	0.347	-0.79
H25A...F5A	2.857	118.24	112.52	0.347	-0.79
H24A...F11B	2.677	143.65	120.49	0.167	-0.91
H24A...F10B	2.599	134.63	117.52	0.089	-1.08
F5A...H20B	2.534	148.77	143.64	0.024	-1.16
H20B...F5A	2.534	143.64	148.77	0.024	-1.16
F15A...H25A	2.624	128.85	147.58	0.114	-1.22
H25A...F15A	2.624	147.58	128.85	0.114	-1.22
F9A...H22B	2.606	127.26	138.35	0.096	-1.38
F9A...H19C	2.438	143.91	131.33	-0.072	-1.77
Всего:	23 взаимодействия				-18.03

Энергия взаимодействия

*Межмолекулярные F...C взаимодействия в
кристалле $(C_6F_5)_3GeCH_2CH_2C_5H_4N$*

Контакт	C...F, Å	(C...F)- Σ VdW, Å	E _{EML} , ккал/ моль
C20A...F9B	3.383	0.183	-0.29
F10A...C25B	3.532	0.332	-0.32
F8A...C12B	3.353	0.153	-0.65
C10A...F6B	3.201	0.001	-0.72
F3A...C22A	3.237	0.037	-0.82
C22A...F3A	3.237	0.037	-0.82
F2A...C5B	3.138	-0.062	-0.95
F3A...C12B	3.175	-0.025	-1.05
C11A...F8B	3.031	-0.169	-1.17
C15A...F9B	3.109	-0.091	-1.19
F11A...C17B	3.100	-0.100	-1.20
F16A...C3A	3.092	-0.108	-1.27
C3A...F16A	3.092	-0.108	-1.27
F4A...C11B	3.027	-0.173	-1.31
C11A...F3B	2.993	-0.207	-1.33
F10A...C15B	3.027	-0.173	-1.40
C23A...F11B	2.989	-0.211	-1.40
Всего:	17 взаимодействий		-17.17

Энергия взаимодействия

*Другие межмолекулярные взаимодействия в
кристалле $(C_6F_5)_3GeCH_2CH_2C_5H_4N$*

Контакт	C...N, Å	(C...N)- Σ VdW, * Å	E _{EML} , ккал/ моль
N1A...C2A	3.251	-0.049	-1.26
C2A...N1A	3.251	-0.049	-1.28
N1A...C14A	3.001	-0.299	-1.91
C14A...N1A	3.001	-0.299	-1.92
Всего:	4 взаимодействия		-6.37

Контакт	C...C, Å	(C...C)- Σ VdW, * Å	E _{EML} , ккал/ моль
C24A...C24A	3.495	0.095	-0.64

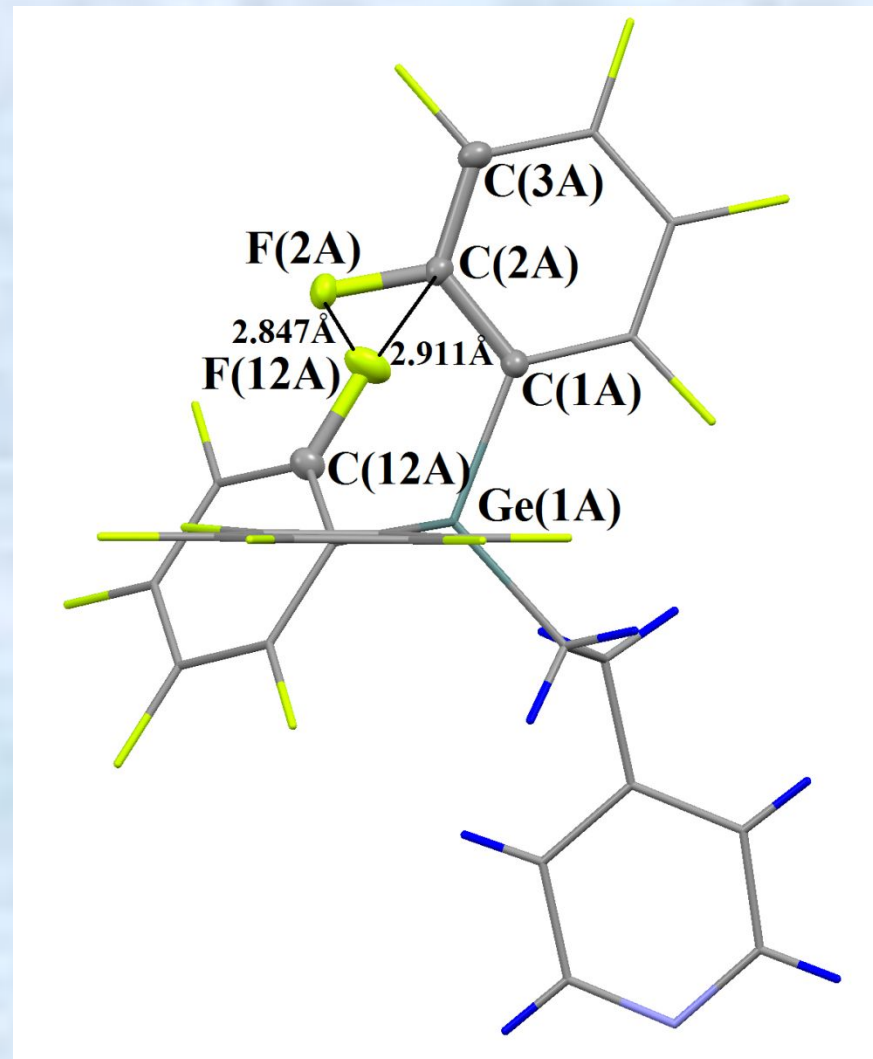
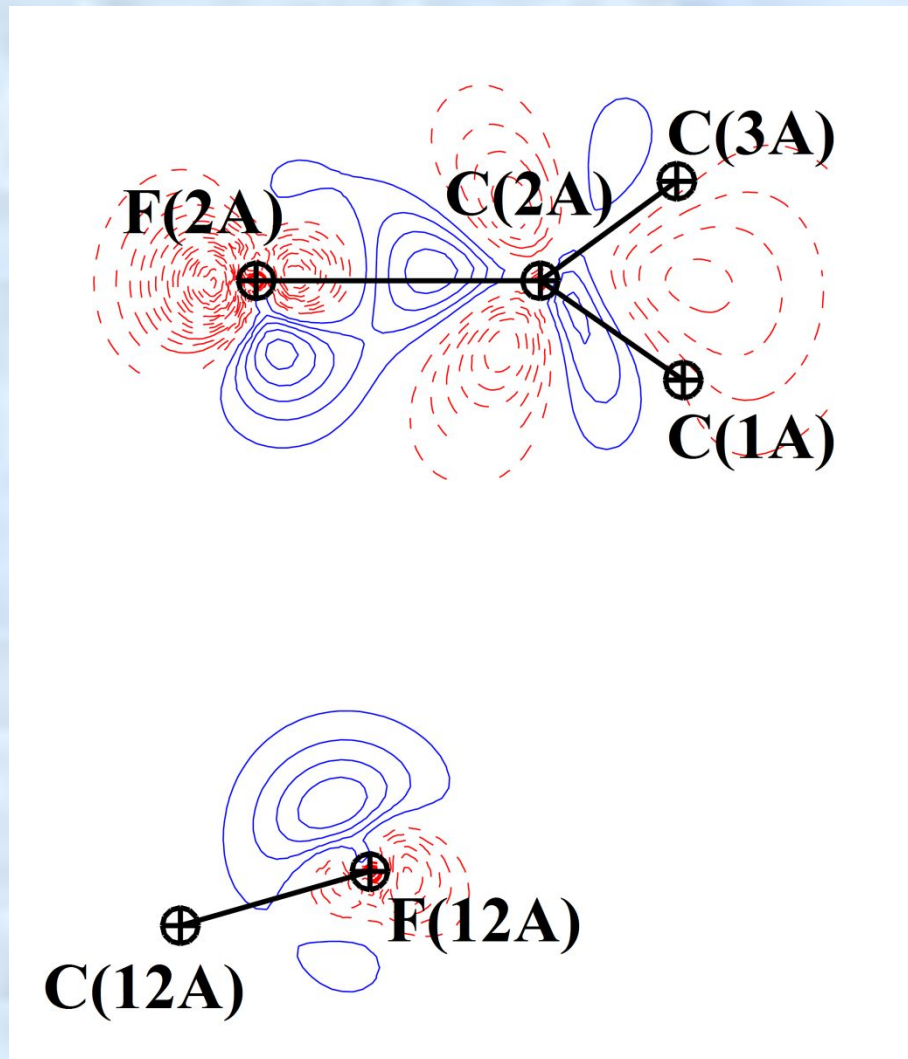
Контакт	C...H, Å	(C...H)- Σ VdW, * Å	E _{EML} , ккал/ моль
H23A...C18A	3.028	0.318	-0.73
C18A...H23A	3.028	0.318	-0.74
Всего:			-1.47

* – VdW(H)= 1.01 Å, VdW(C)= 1.70 Å, VdW(N)= 1.60 Å [S. S. Batsanov, Inorganic Materials, Vol. 37, No. 9, 2001, pp. 871–885]

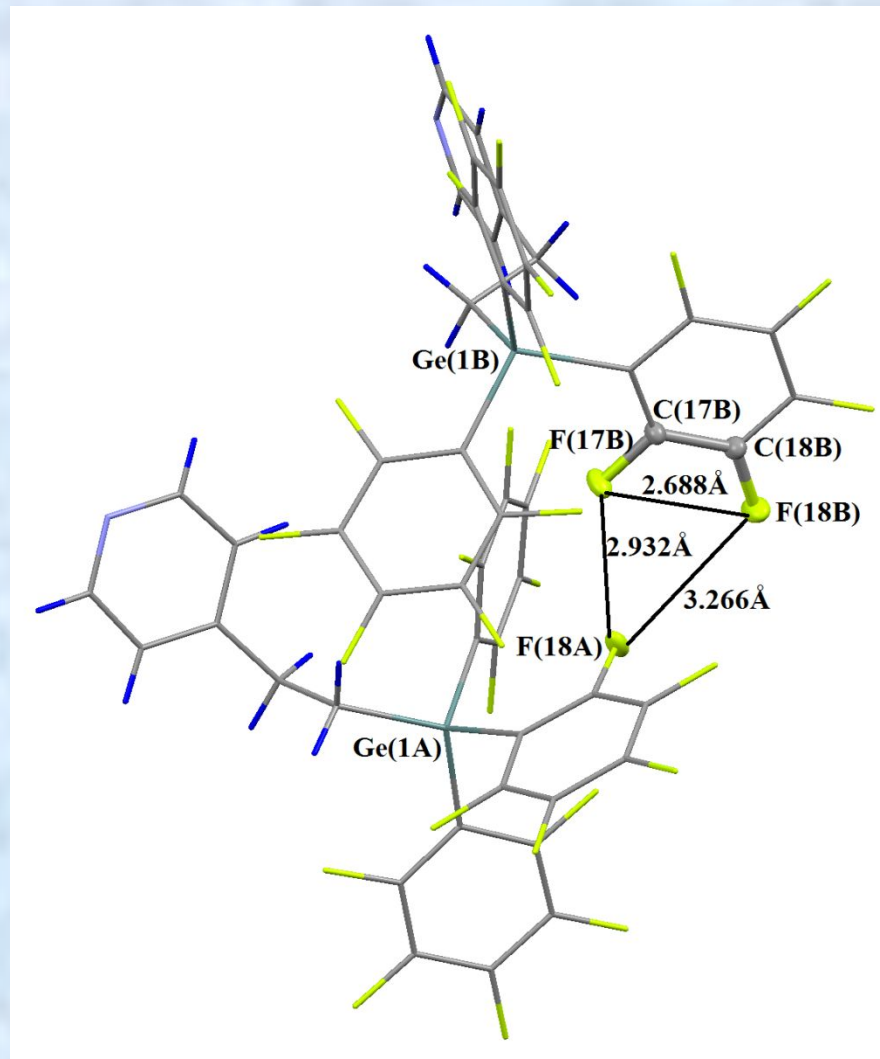
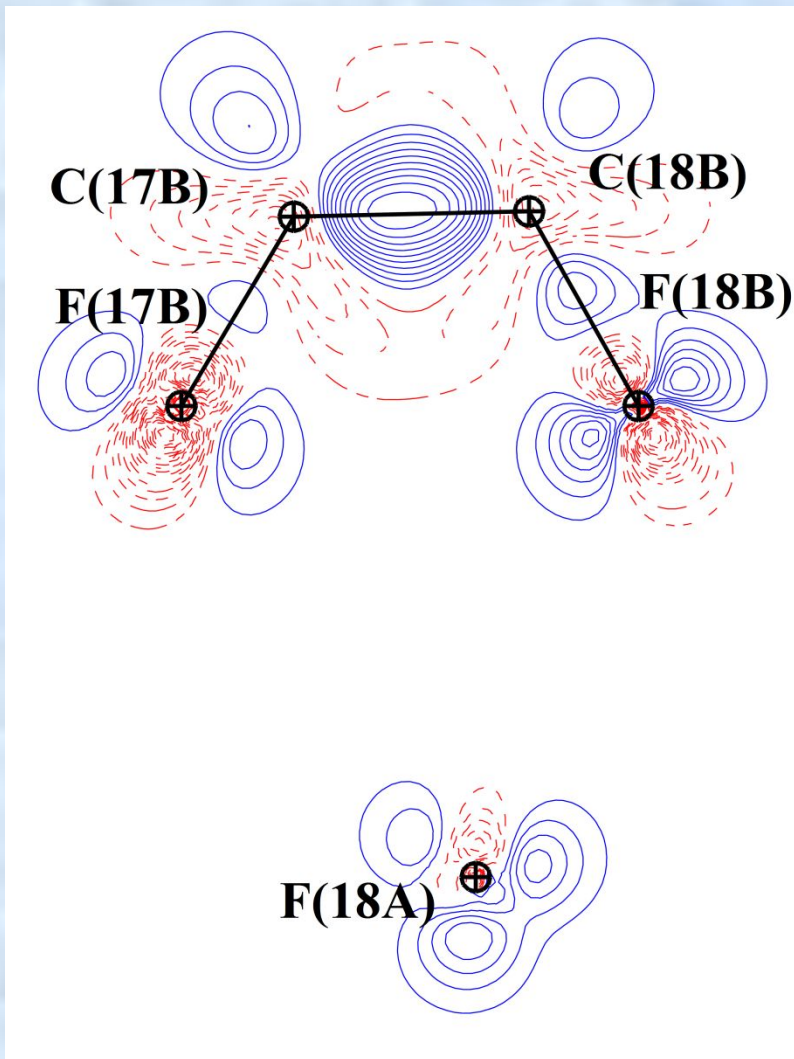
Энергия кристаллической решетки в $(C_6H_5)_4Ge$, $(C_6F_5)_4Ge$
и $(C_6F_5)_3GeCH_2CH_2C_5H_4N$

Контакты	Количество контактов, шт	Диапазон изменения энергии контактов, ккал/моль	Общая энергия контактов, ккал/моль	Диапазон изменения расстояний контактов, Å
Ph_4Ge				
H...H	44	-0.25 ÷ -0.77	-21.80	2.476 ÷ 2.984
H...C	32	-0.47 ÷ -1.00	-23.07	2.865 ÷ 3.227
Энергия кристаллической решетки (эксп., 100 К)			-44.87	
$\Delta_{sub} H$ (литер., 298 К)			37.5 ÷ 40.3	
$(C_5F_5)_4Ge$				
F...F	32	-0.64 ÷ -1.44	-28.85	2.845 ÷ 3.073
F...C	24	-0.88 ÷ -1.50	-27.47	3.029 ÷ 3.164
Энергия кристаллической решетки (эксп.)			-56.32	
$(C_6F_5)_3GeCH_2CH_2C_5H_4N$				
F...F	25	-0.17 ÷ -1.57	-21.74	2.759 ÷ 3.857
F...H	23	-0.24 ÷ -1.77	-18.03	2.438 ÷ 3.133
F...C	17	-0.29 ÷ -1.40	-17.17	3.027 ÷ 3.383
C...N	4	-1.26 ÷ -1.92	-6.37	2.999 ÷ 3.248
C...H	2	-0.73, - 0.74	-1.47	3.028
C...C	1	-0.64	-0.64	3.495
Энергия кристаллической решетки (эксп.)			-65.45	

Распределение деформационной электронной плотности в фрагменте кристаллической упаковки $(C_6F_5)_3GeCH_2CH_2C_5H_4N$



Распределение деформационной электронной плотности в фрагменте кристаллической упаковки $(C_6F_5)_3GeCH_2CH_2C_5H_4N$



Выводы

1. Проведены прецизионные рентгеноструктурные исследования $(C_6H_5)_4Ge$, $(C_6F_5)_4Ge$ и $(C_6F_5)_3GeCH_2CH_2C_5H_4N$ и определены энергии кристаллических решеток данных соединений (-44.87, -56.32 и -65.45 ккал/моль соответственно, 100 К). Обнаружено отличное соответствие между энергией кристаллической решетки, полученной из РСИ, и литературными значениями энергий сублимации для $(C_6H_5)_4Ge$.
2. Показано, что введение электроноакцепторных атомов фтора не приводит к увеличению летучести фенильных производных германия, в отличие от подавляющего большинства описанных в литературе соединений.
3. Обнаружено, что межмолекулярным $F^{\delta-} \dots F^{\delta-}$ взаимодействиям соответствуют области «концентрации»...«разряжения» деформационной электронной плотности.
4. Исследована природа химических связей, а также распределение зарядов в $(C_6H_5)_4Ge$, $(C_6F_5)_4Ge$ и $(C_6F_5)_3GeCH_2CH_2C_5H_4N$ соединениях.

Спасибо за внимание!