

ТРИС(ПЕНТАФТОРФЕНИЛ)-2-ПИРИДИЛЭТИЛГЕРМАН: СИНТЕЗ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

© 2024 г. О. Г. Замышляева^а, Р. В. Румянцев^б, Г. К. Фукин^б, Л. С. Медведева^а, С. С. Сологубов^а, А. В. Маркин^{а, *}

^аНациональный исследовательский нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, 603022 Нижний Новгород, Россия

^бИнститут металлургической химии им. Г. А. Разуваева РАН, 603950 Нижний Новгород, Россия

*e-mail: markin@chem.unn.ru

Поступила в редакцию 24.11.2023 г.

После доработки 24.12.2023 г.

Принята к публикации 29.12.2023 г.

По реакции гидрогермирования получено новое соединение *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгерман. Структура подтверждена методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, теплофизические свойства определены методами ДСК и ТГА. Обнаружены две полиморфные модификации (триклинная и моноклинная) *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана. Показано, что триклинная модификация является более энергетически выгодной, по сравнению с моноклинной модификацией. Исследована топология электронной плотности *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана теоретически и экспериментально-теоретически. На основе топологии электронной плотности обнаружен внутримолекулярный контакт Ge(1)-N(1) и оценена его энергия.

Ключевые слова: синтез *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана, молекулярное и кристаллическое строение, температура плавления, полиморфные модификации, топология электронной плотности, теория “Атомы в молекулах”

DOI: 10.31857/S0044453724110107, **EDN:** EZEXUA

В настоящее время поверхностно-активные вещества широко используются в различных областях, это ингибиторы коррозии, стабилизаторы эмульсий и пен, а также моющие средства, которые способны смачивать поверхность, за счет процессов солюбилизации и удалять загрязнения. Это обусловлено их способностью в малых концентрациях модифицировать поверхности, придавая им необходимые свойства. В растворах ПАВ самоассоциируют с образованием различных мицеллярных структур. Уникальные свойства поверхностно-активных веществ обусловлены их способностью при добавлении к растворителю, снижать поверхностное натяжение на границах раздела фаз [1]. Особый интерес вызывают фторуглеродные ПАВ [2, 3], эффективность которых обусловлена снижением поверхностного натяжения до значений недостижимых при использовании других классов поверхностно-активных веществ, благодаря их стабильности даже в агрессивных средах (сильные кислоты и щелочи) [4]. Они уже нашли широкое применение в медицине и фармацевтике, например в качестве носителей лекарственных препаратов (при формировании и временной стабилизации

в процессе инкапсуляции) [5–9]. Известны перфторированные спирты, перфторированные сульфонаты (C₈–C₁₀), перфторированные карбоксилаты (C₆–C₁₆), которые являются промышленно доступными продуктами и используются в качестве гидрофобизирующей добавки в средствах для ухода за волосами и как пенообразователи для углеводородов в водных средах. Недостатком известных веществ является сложный и длительный процесс синтеза, включающий несколько стадий. Отсутствие пиридинового фрагмента в молекулах таких фторированных ПАВ ограничивает области их применения [10, 11]. Ранее показана возможность синтеза новых полифтортиопиридиновых производных, которые являются строительными блоками для синтеза потенциальных биологически активных фторсодержащих соединений [12].

Ранее нами был предложен одностадийный метод синтеза пиридинового производного *трис*(пентафторфенил)германа [13, 14]. По реакции гидрогермирования *трис*(пентафторфенил)германа с 4-винилпиридином при комнатной температуре в течение одного часа с высоким выходом (43.74%)

было получено соединение *трис*(пентафторфенил)-4-пиридилэтилгерман. Полученное амфифильное соединение относится к поверхностно-активным веществам с уникальными коллоидно-химическими свойствами, способные к процессам самоорганизации на различных межфазных границах и образованию устойчивых монослоев, что может привести к созданию материалов с заданным комплексом свойств.

Целью данной работы было получить *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгерман, доказать структуру полученного соединения и исследовать топологические характеристики электронной плотности в нем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и идентификация трис(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана

Трис(пентафторфенилгерман) перед работой перекристаллизовывали из гексана. Используемый 2-винилпиридин перегоняли под вакуумом ($T_k(2ВП) = 64^\circ\text{C}$. Реакцию гидрогермирования проводили при $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 60$ мин, в атмосфере Ag, соотношение [2-винилпиридин]:[ФГ] = 8:1, [растворитель-ТГФ]:[ФГ] = 80:1.

После синтеза проводили двукратное растворение и осаждение. Конечный продукт (белые кристаллы) были получены после экстракции в аппарате Сокслетта в метаноле.

Для идентификации соединения снимали спектры в таблетках KBr на ИК-спектрометре "Infracum FT-801".

Анализ строения полученного соединения проводили на ядрах ^1H и ^{13}C с использованием ЯМР-спектрометра фирмы "Аджилент" 400 МГц. В качестве растворителя использовался дейтерированный хлороформ. Эталонное вещество – ТМС.

Рентгеноструктурное исследование двух полиморфных модификаций трис(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана (Ia и Ib)

Рентгеноструктурные исследования полиморфных модификаций **Ia** и **Ib** проведены на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Quest (графитовый монохроматор, MoK_α -излучение, φ - и ω -сканирование, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) при 100 К. Экспериментальные наборы интенсивностей были интегрированы с помощью программы SAINT [15]. Программа SADABS [16] использовалась для введения поправок на поглощение. Структуры расшифрованы "dual-space" методом в программе SHELXT [17]. Неводородные атомы уточнены полноматричным МНК по F^2_{hkl} в анизотропном приближении с помощью программного пакета SHELXTL [18]. Все атомы водорода в комплексах

Ia и **Ib** помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены с использованием модели наездника ($U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$). Основные кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурного эксперимента для **Ia** и **Ib** приведены в табл. 1. Структуры задепонированы в КБСД (2251428 (**Ia**) и 2251429 (**Ib**); <http://ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Квантово-химические DFT-расчеты трис(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана

DFT-исследование молекулярного строения *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана выполнено с помощью программного пакета Gaussian09 [19]. Полная оптимизация структуры *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана была проведена с использованием функционала B3LYP [20–22] и полноэлектронного jorge-DZP базисного набора [23–25]. За исходную геометрию принято кристаллическое строение молекулы **A** комплекса **Ia**, в дальнейшем **I_{opt}**. Последующий анализ гармонических колебаний не выявил мнимых частот, что свидетельствует о соответствии оптимизированной структуры минимуму на поверхности потенциальной энергии. Анализ топологии электронной плотности (ЭП) в рамках квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM) [26, 27] выполнен с использованием программы AIMAll [28].

Асферический фактор рассеяния независимой области ячейки (кристаллический инвариом)

Для получения кристаллических инвариомов (**Ia_{inv}** и **Ib_{inv}**) были проведены односточечные расчеты методом DFT (функционал B3LYP [20–22] и полноэлектронный jorge-DZP базисный набор [23–25] для всех атомов) с помощью программы Crystal17 [29]. Программа Platon (версия 10421) [30] применялась для создания 58703 (**Ia_{inv}**) и 59819 (**Ib_{inv}**) уникальных индексов Миллера с обратным разрешением $\sin\theta/\lambda = 1.16 \text{ \AA}^{-1}$. Структурные амплитуды были получены в программе CRYSTAL17. На основе рассчитанных структурных амплитуд в программе MoPro [31] получены значения заселенностей сферически-симметричной валентной оболочки (P_{val}) и описывающих ее деформацию мультипольных параметров (P_{lm}) вместе с соответствующими коэффициентами расширения–сжатия (k, k') для каждого из атомов в комплексах **Ia** и **Ib**. Полученные значения P_{val} , P_{lm} , k и k' использовали (но сами не уточнялись) для уточнения координат атомов и их тепловых параметров по экспериментальным отражениям рутинных наборов данных в реальной симметрии комплексов **Ia** и **Ib**. Топологический анализ экспериментально-теоретической функции распределения ЭП проводили с помощью программы WinXPRO [32].

Таблица 1. Основные кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурного эксперимента для двух полиморфных модификаций *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана

Комплекс	Ia	Iб
Брутто-формула	$C_{25}H_8F_{15}GeN$	
M	679.91	
T, K	100(2)	
Сингония	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P-1	P2 ₁ /n
Параметры ячейки		
a, Å	10.469(3)	20.323(4)
b, Å	12.069(3)	12.152(2)
c, Å	18.575(5)	20.800(5)
α, °	81.393(4)	90
β, °	85.849(4)	117.046(5)
γ, °	75.541(4)	90
V, Å ³	2245.6(11)	4575.0(17)
Z	4	8
Рассчитанная плотность, мг/см ³	2.011	1.974
μ, мм ⁻¹	1.508	1.480
Размер кристалла, мм	0.44 × 0.17 × 0.06	0.30 × 0.10 × 0.10
F(000)	1328	2656
θ, °	2.638–30.361	2.039–25.998
Число отражений, собранных / независимых	28162 / 13427	41171 / 8981
R(int)	0.0620	0.0874
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0607	0.0510
wR ₂ [I>2σ(I)]	0.1187	0.0893
R ₁ [по всем данным]	0.0986	0.0920
wR ₂ [по всем данным]	0.1310	0.0988
S	1.052	1.025
ρ (max/min), e/Å ³	1.686 / –1.308	0.618 / –0.621

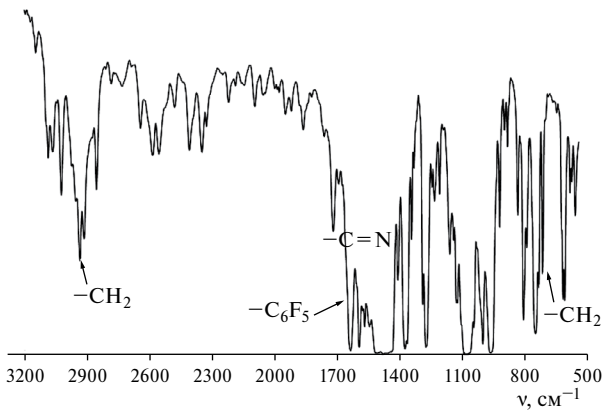


Рис. 1. ИК-спектр *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана.

Рентгеноструктурные исследования выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН”.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА)

Исследование термического поведения и теплофизических свойств образца проводили в области 312–450 К с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC204 F1 *Phoenix* (Netzsch Gerätebau, Германия). Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в работе [33, 34]. Проверку надежности работы калориметра осуществляли посредством стандартных калибровочных экспериментов по измерению термодинамических характеристик плавления *n*-гептана, ртути, индия, олова, свинца, висмута и цинка. В результате было установлено, что аппаратура и методика измерений позволяют измерять температуры физических превращений с погрешностью ±0.2 К, энтальпий переходов – ±1%. Измерения проводили при средней скорости нагрева ампулы с веществом 5 К/мин в атмосфере аргона.

ТГА проводили с помощью термомикровесов TG209F1 фирмы Netzsch Gerätebau, Германия, в области 300–673 К в атмосфере аргона. Термомикровесы TG209F1 позволяют фиксировать изменение массы до ±0.1 мкг. Средняя скорость нагрева ампулы с веществом составляла 5 К/мин. Методика ТГ-анализа стандартная, согласно Netzsch Software Proteus.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез и идентификация соединения

На рис. 1 представлен ИК-спектр полученного соединения. Из рис. 1 видно, что на

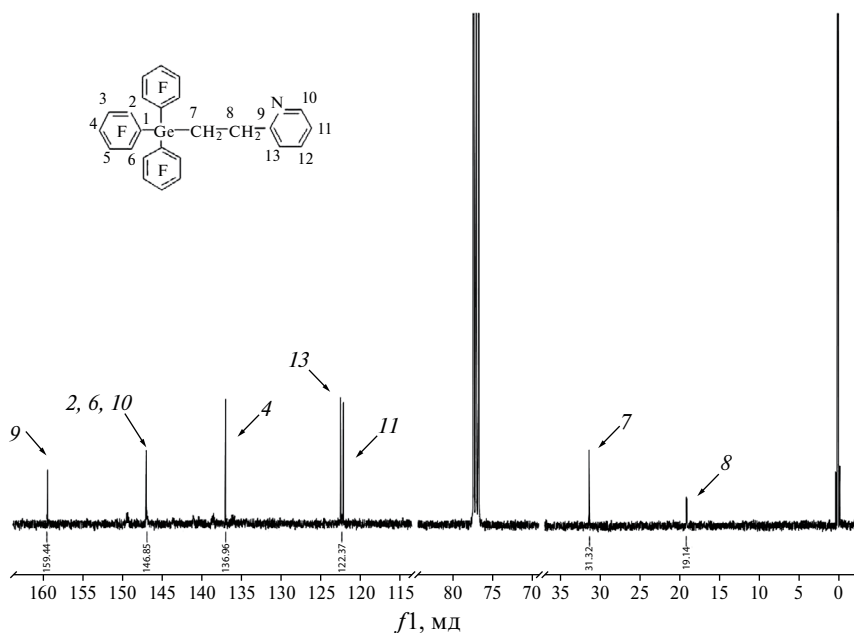


Рис. 2. (^{13}C) ЯМР-спектр *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана.

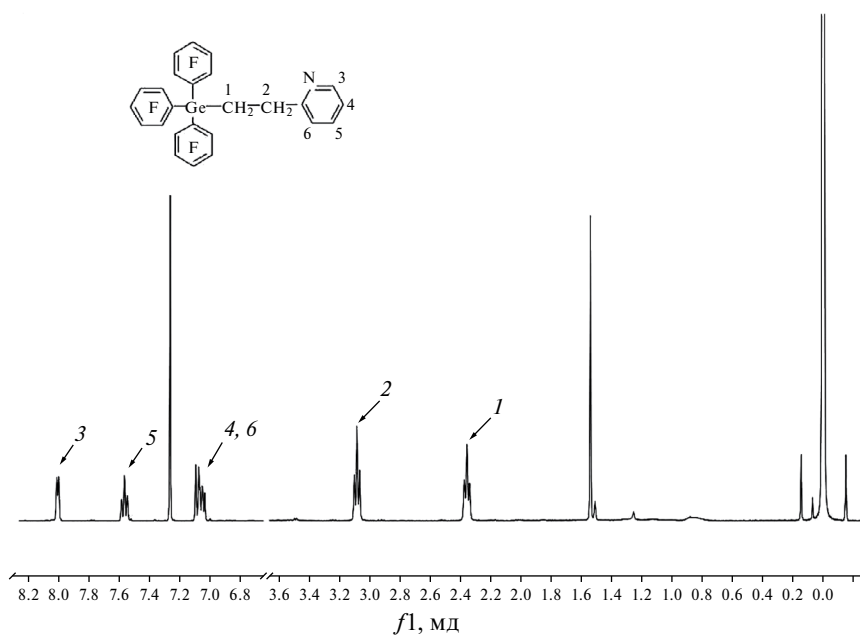


Рис. 3. (^1H) ЯМР-спектр *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана.

ИК-спектре отсутствуют полосы поглощения групп $-\text{C}_6\text{F}_4$ (946 см^{-1}), и полосы поглощения связи $\text{Ge}-\text{H}$ при 790 и 2220 см^{-1} , наличие полосы поглощения группы $-\text{C}_6\text{F}_5$ (1650 см^{-1}), деформационных колебаний групп $-\text{CH}_2-$ (520 см^{-1}) и валентных колебаний (2935 см^{-1}), групп $-\text{C}=\text{N}$ пиридинового кольца (1600 см^{-1}) свидетельствует в пользу образования нового

соединения – *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана.

В (^{13}C) ЯМР (рис. 2) присутствуют химические сдвиги атомов углерода группы $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (31.28 и 19.07 мд.) и атомов углерода пиридинового кольца (122.2 и $146.78, 159.2\text{ мд.}$).

На рис. 3 представлен (^1H) ЯМР-спектр *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана (раство-

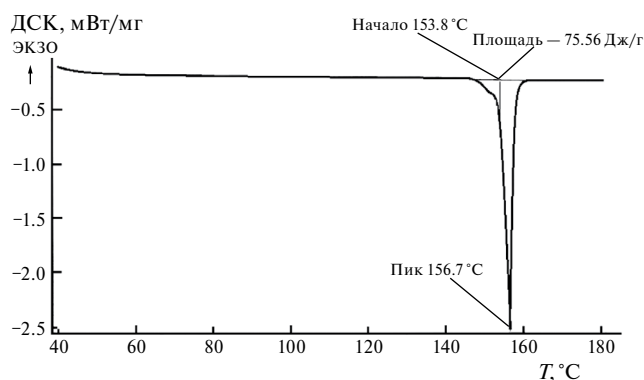


Рис. 4. ДСК-кривая *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана.

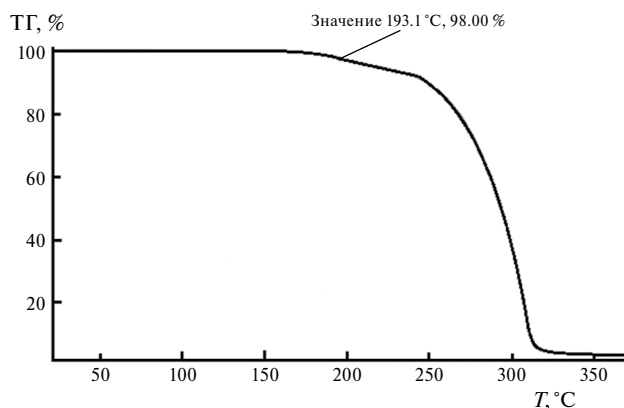


Рис. 5. ТГА-кривая *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана.

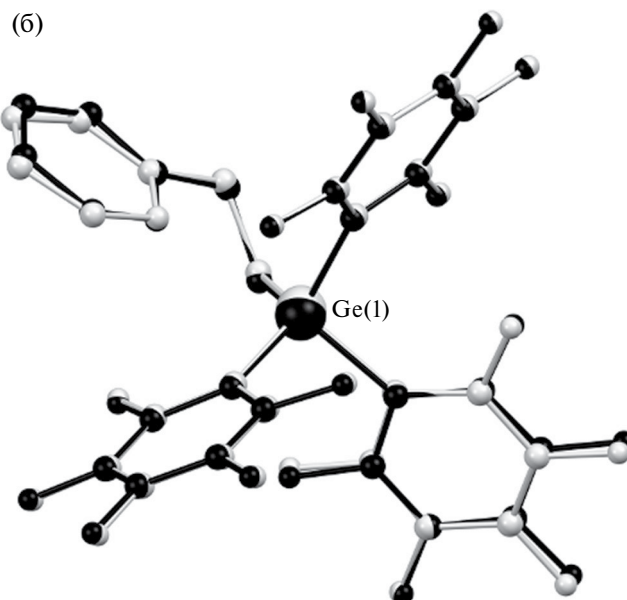
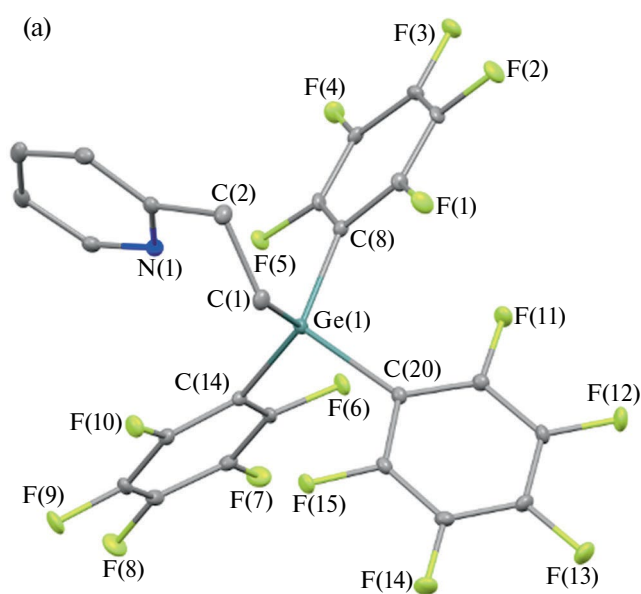


Рис. 6. Молекулярное строение молекулы **A** комплекса **Ia** (а) и наложение инвертированной молекулы **B** (серый цвет) на молекулу **A** (черный цвет) в **Ia** (б). Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

ритель — дейтерохлороформ). Наличие химических сдвигов протонов пиридинового кольца (8.0, 7.47, 7.1 м.д.), и протонов группы $-\text{CH}_2-$ (2.35, 3.1 м.д.) подтверждает, что реакция гидрогермирования прошла полностью.

По данным ДСК для *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана была определена температура плавления $T_{\text{fus}} = 429.9 \pm 0.5$ К (рис. 4), в то время как для *трис*(пентафторфенил)-4-пиридилэтилгермана, изученного ранее [13], $T_{\text{fus}} = 376.2 \pm 0.5$ К. Температура начала разложения по данным ТГА-анализа равна 466.3 К (рис. 5).

Молекулярное и кристаллическое строение *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана

В асимметричной части элементарной ячейки **Ia** находятся две кристаллографически независимые молекулы (**A** и **B**) комплекса, строение которых аналогично (рис. 6). Важно отметить, что при совмещении молекул конформация молекулы **B** была инвертирована. Среднеквадратичное отклонение атомов (RMSD) составляет 0.123 Å.

Все расстояния Ge—C в комплексе **Ia** (1.935(4) — 1.989(3) Å) находятся в диапазоне, характерном для родственных соединений германия [13, 35–37].

Таблица 2. Основные геометрические характеристики двух полиморфных модификаций *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана

Связь, Å /Угол, град	Ia		Iб	
	A	B	A	B
Ge(1)-C(1)	1.935(4)	1.940(3)	1.951(4)	1.947(4)
Ge(1)-C(8)	1.952(4)	1.951(3)	1.976(4)	1.966(4)
Ge(1)-C(14)	1.949(3)	1.951(3)	1.961(4)	1.962(4)
Ge(1)-C(20)	1.989(3)	1.988(4)	2.005(4)	2.015(4)
Ge(1)-N(1)	2.705(4)	2.695(4)	2.724(4)	2.709(4)
N(1)-C(3)	1.331(5)	1.342(4)	1.342(5)	1.336(5)
N(1)-C(7)	1.326(5)	1.335(5)	1.346(5)	1.336(5)
C(1)-Ge(1)-C(8)	111.21(15)	110.59(15)	111.57(17)	110.65(17)
C(1)-Ge(1)-C(14)	121.68(15)	122.58(15)	121.59(17)	122.70(18)
C(1)-Ge(1)-C(20)	103.23(15)	104.67(14)	103.20(17)	104.61(17)
C(8)-Ge(1)-C(14)	111.93(15)	111.92(14)	111.54(17)	112.11(17)
C(8)-Ge(1)-C(20)	106.23(14)	105.86(14)	106.19(16)	105.94(16)
C(14)-Ge(1)-C(20)	100.36(14)	98.89(14)	100.56(16)	98.40(16)
C(3)-N(1)-C(7)	118.6(3)	118.6(3)	118.0(4)	117.9(4)

Углы C—Ge—C лежат в диапазоне значений 100.36(14) – 121.68(15)° в молекуле A и 98.89(14) – 122.58(15)° в молекуле B (табл. 2). Указанный интервал значительно шире по сравнению со значениями, наблюдаемыми в родственном *трис*(пентафторфенил)-4-пиридилэтилгерманиевом комплексе (105.29(7) – 116.11(7)°) [13]. Кроме того, наблюдается определенное различие во взаимном расположении пентафторфенильных лигандов в **Ia** и 4-пиридилпроизводном опубликованном ранее. Так, наименьший двугранный угол между плоскостями C₆F₅-лигандов составляет 45.3 и 45.9° в молекулах A и B комплекса **Ia**. Тогда как в литературном комплексе германия минимальный угол между указанными лигандами составляет не менее 55.3° [13]. Вероятно, причиной таких различий в молекулярном строении является реализация взаимодействия между атомом азота 2-пиридилэтильного лиганда и атомом германия в комплексе **Ia**. Расстояния Ge(1)-N(1) составляют 2.705(4) и 2.695(4) Å в молекулах A и B соответственно. Эти значения существенно превышают сумму ковалентных радиусов атомов германия и азота (1.91 Å) [38], однако значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих элементов (3.70 Å) [39]. Пятикоординатные комплексы германия встречаются гораздо реже, по сравнению с четырехкоординатными (892 vs 4922 примеров в кембриджском банке структурных данных (ConQuest 2022.3.0) [40]). Для того, чтобы зафиксировать наличие внутримолекулярного Ge—N взаимодействия и количественно оценить его энергию мы предприняли попытку перекристаллизовать кристаллы комплекса **Ia** из ТГФ

с целью получения сильно отражающих кристаллов для проведения высокоуглового рентгенодифракционного эксперимента. В результате получить кристаллы, пригодные для проведения прецизионного рентгеноструктурного анализа, нам не удалось. Интересно, что вместо кристаллов пластинчатой формы были получены бесцветные палочки. Оказалось, что вновь полученные кристаллы представляют собой моноклинную полиморфную модификацию **Iб**. Как и в случае триклинной модификации **Ia** асимметричная часть элементарной ячейки содержит две независимые молекулы (**A** и **B**), имеющие минимальные отличия в строении (RMSD = 0.118 Å). Все основные геометрические характеристики в молекулах двух полиморфных модификаций близки друг к другу (табл. 2). Как молекулярное, так и кристаллическое строение **Iб** близко к **Ia**. Среднеквадратичное отклонение атомов (RMSD) пятнадцати соседних молекул в кристаллах **Ia** и **Iб** составляет 0.120 Å (рис. 7).

Теоретическая и экспериментально-теоретическая электронная плотность

В отсутствие экспериментальных данных о распределении электронной плотности, нами было проведено квантово-химическое DFT исследование *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана (рис. 8). За исходную геометрию была принята конформация молекулы A полиморфной модификации **Ia**, в дальнейшем **I_{опт}**. Геометрия оптимизированной структуры находится в хорошем согласии с данными рентгеноструктурного анализа

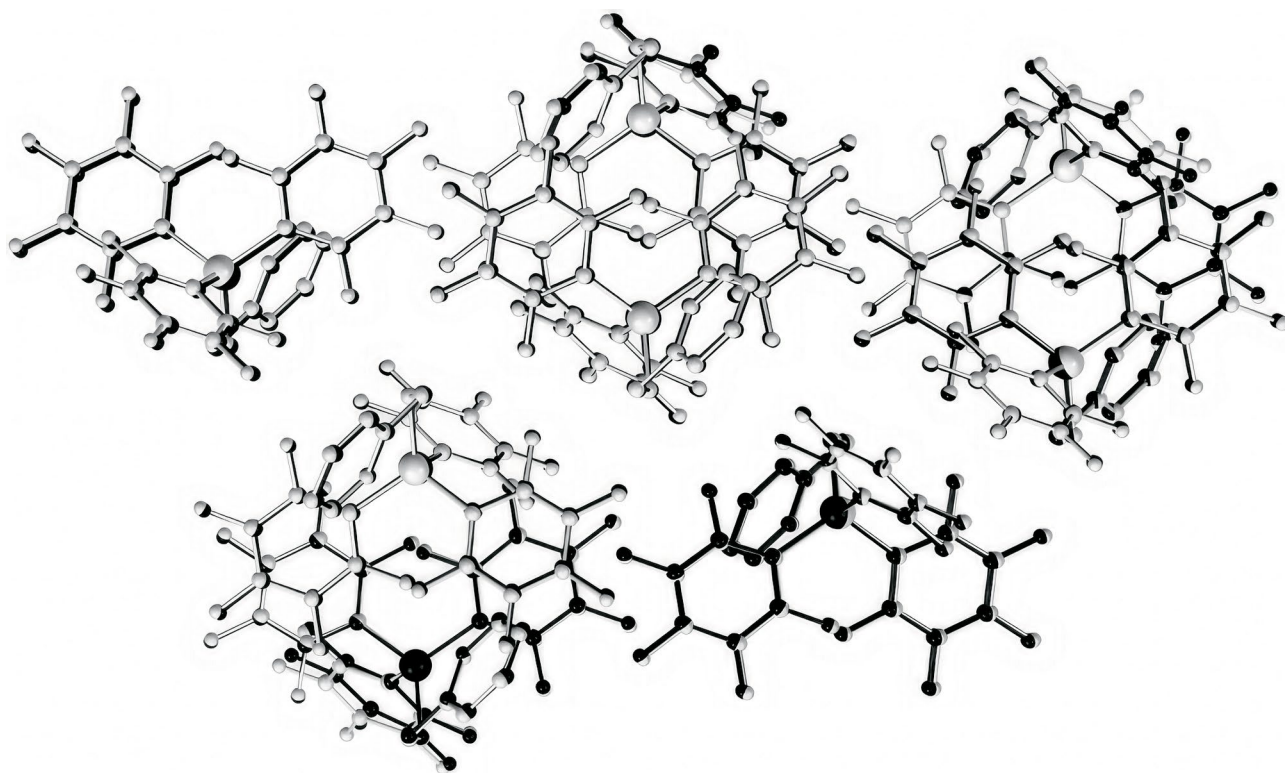


Рис. 7. Наложение фрагментов кристаллической упаковки полиморфных модификаций **Ia** (черный цвет) и **Ib** (серый цвет). Атомы водорода не показаны.

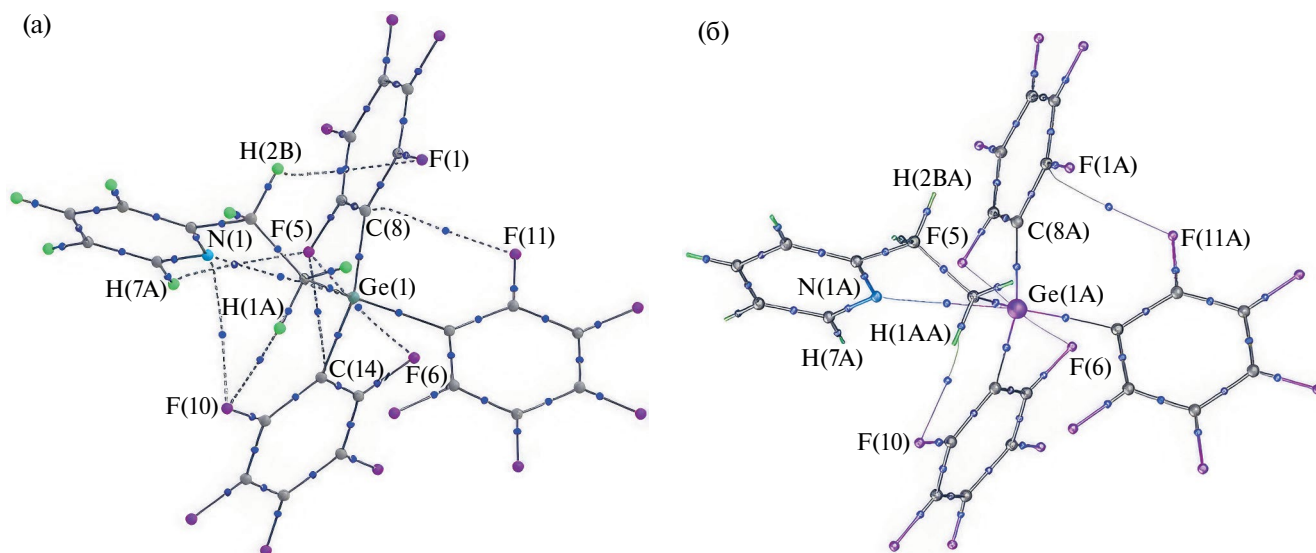


Рис. 8. Теоретический (**I_{opt}**, а) и экспериментально-теоретический (**I_{inv}**, б) молекулярный граф *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана.

(RMSD = 0.245 Å). Наиболее значимое отличие заключается в изменении расстояния Ge(1)-N(1). В оптимизированной структуре указанное расстояние составляет 2.943 Å, что существенно

превосходит значение, полученное в рентгеноструктурном исследовании (2.705(4) Å).

Чтобы учесть возможное влияние оптимизации изолированной молекулы **I_{opt}** на топологию

Таблица 3. Атомные QТАИМ-заряды в *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермане, полученные на основании теоретического (I_{opt}) и экспериментально-теоретического (Ia_{inv} и Ib_{inv}) исследований ЭП

Атом	I_{opt}, e	Ia_{inv}, e		Ib_{inv}, e	
		А	В	А	В
Ge	1.69	1.70	1.69	1.58	1.57
N	–1.26	–0.88	–0.84	–0.78	–0.84
F	–0.63 – –0.61	–0.60 – –0.51	–0.56 – –0.50	–0.55 – –0.50	–0.55 – –0.50
C	–0.35–0.60	–0.30–0.53	–0.35–0.52	–0.43–0.51	–0.42–0.50
H	0.01–0.07	–0.03–0.04	–0.01–0.03	0.06–0.11	0.06–0.11

электронной плотности (ЭП) нами было проведено дополнительно экспериментально-теоретическое исследование комплексов **Ia** и **Ib** с использованием асферического фактора рассеяния независимой области ячейки (кристаллический инвариом). Данный подход хорошо зарекомендовал себя при анализе псевдо-полиморфных модификаций β -дикетонатного комплекса бария [41] и комплексов с переносом заряда [42].

Заряд на атоме германия в триклинной модификации, полученный экспериментально-теоретически (1.69, 1.70e), отлично согласуется с теоретическими данными (1.69e). В свою очередь, в моноклинной модификации, заряд на атоме германия несколько менее электроположительный (1.58e, 1.57e). Как и ожидалось все атомы фтора, также как и атом азота N(1) в комплексе I_{opt} имеют отрицательный заряд. Заряды на атомах водорода близки к нулевым, а заряды на атомах углерода сильно варьируются в зависимости от окружения. Отметим, что наблюдается хорошая общая сходимость данных, полученных теоретически и экспериментально-теоретически (табл. 3). Наибольшее различие наблюдается для заряда на атоме азота. Это, вероятно, связано с существенным изменением расстояния Ge(1)-N(1) при проведении оптимизации геометрии.

Теоретическое исследование демонстрирует отрицательное значение лапласиана ЭП ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$) и локальной электронной энергии ($h_e(\mathbf{r}) < 0$) для Ge(1)-C(1) связи в I_{opt} . Согласно теории Р. Бейдера [26], такие взаимодействия относят к ковалентным связям (взаимодействия обобществленных оболочек). Однако, распределение зарядов на этой связи ($q(\text{Ge}(1)) = 1.69e$ и $q(\text{C}(1)) = -0.35e$) свидетельствует о том, что эта связь не может быть ковалентной. Следовательно, DFT расчет некорректно описывает топологию ЭП на этой связи. Во всех остальных случаях взаимодействия в координационной сфере атома германия характеризуются положительной величиной лапласиана ЭП и отрицательным значением локальной электронной энергии (полярные ковалентные связи, табл. 4).

Отметим, что несмотря на сопоставимые значения функции ЭП ($\rho(\mathbf{r})$) для всех четырех Ge-C-связей, величина лапласиана ЭП систематически ниже для связи Ge(1)-C(1) вне зависимости от подхода к получению распределения электронной плотности в молекуле *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана. Такое отличие, по-видимому, определяется ярко выраженным электроноакцепторным характером C_6F_5 -лигандов по сравнению с 2-пиридилэтильным заместителем (заряды на PhF_5 -лигандах вне зависимости от метода получения распределения ЭП варьируются в диапазоне $-0.44 - -0.61e$, тогда как заряд на 2- RuCH_2CH_2 -лиганде составляет $-0.24e$ при теоретическом и $-0.14 - +0.01e$ при экспериментально-теоретическом исследовании).

Энергия взаимодействий в координационной сфере атома германия, полученная в рамках чисто теоретического подхода систематически меньше, соответствующих значений, полученных с использованием кристаллических инвариомов. В целом, энергия всех четырех Ge-C-связей варьируется в диапазоне 40.9–59.9 ккал/моль (табл. 4). Вне зависимости от способа получения распределения ЭП, исследование ее топологии позволило обнаружить связевую критическую точку (3, –1), соответствующую Ge(1)-N(1) взаимодействию. Отметим, что в отличие от Ge-C связей, контакт Ge(1)-N(1) относится к типу взаимодействий закрытых оболочек ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$; $h_e(\mathbf{r}) > 0$), а его энергия существенно ниже и составляет 2.7–5.0 ккал/моль. Таким образом, *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгерман следует рассматривать, как пятикоординационный комплекс германия. На основе значений τ_5 параметра (0.79–0.82) атом германия во всех независимых молекулах **Ia** и **Ib** принимает искаженную тригонально-бипирамидальную геометрию [44].

Кроме ожидаемых связевых путей был обнаружен ряд специфических внутримолекулярных невалентных F...F, H...F, C...F и N...F взаимодействий с участием атомов фтора, которые дополнительно стабилизируют молекулярное строение

Таблица 4. Основные топологические характеристики электронной плотности в критических точках (3, –1), соответствующих взаимодействиям в координационной сфере атома германия в комплексах I_{opt} , Ia_{inv} и Ib_{inv}

Связь	Молекула	$\rho(r)$, а.е.	$\nabla^2\rho(r)$, а.е.	$h_e(r)$, а.е.	E_{EML}^* , ккал/моль
Ge(1)-C(1)	I_{opt}	0.128	–0.017	–0.072	44.0
	Ia_{inv} (A)	0.126	0.073	–0.085	59.2
	Ia_{inv} (B)	0.127	0.078	–0.085	59.6
	Ib_{inv} (A)	0.126	0.073	–0.084	58.7
	Ib_{inv} (B)	0.127	0.068	–0.087	59.8
Ge(1)-C(8)	I_{opt}	0.121	0.051	–0.064	44.5
	Ia_{inv} (A)	0.119	0.142	–0.071	55.6
	Ia_{inv} (B)	0.120	0.135	–0.073	56.2
	Ib_{inv} (A)	0.117	0.110	–0.071	53.0
	Ib_{inv} (B)	0.118	0.114	–0.072	53.8
Ge(1)-C(14)	I_{opt}	0.121	0.051	–0.064	44.4
	Ia_{inv} (A)	0.120	0.130	–0.073	56.1
	Ia_{inv} (B)	0.121	0.130	–0.074	56.5
	Ib_{inv} (A)	0.120	0.117	–0.074	55.4
	Ib_{inv} (B)	0.120	0.122	–0.074	55.8
Ge(1)-C(20)	I_{opt}	0.114	0.053	–0.059	40.9
	Ia_{inv} (A)	0.113	0.107	–0.066	50.1
	Ia_{inv} (B)	0.112	0.107	–0.066	50.0
	Ib_{inv} (A)	0.111	0.098	–0.065	48.6
	Ib_{inv} (B)	0.109	0.100	–0.063	47.4
Ge(1)-N(1)	I_{opt}	0.015	0.044	0.001	2.7
	Ia_{inv} (A)	0.022	0.064	0.000	4.7
	Ia_{inv} (B)	0.023	0.065	0.000	5.0
	Ib_{inv} (A)	0.022	0.063	0.000	4.8
	Ib_{inv} (B)	0.023	0.065	0.000	5.0

* Энергия взаимодействий рассчитана согласно корреляции Эспинозы–Моллинса–Лекомта [43].

трис(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана. Теоретическое исследование позволяет найти семь таких контактов, энергия которых варьируется от 0.8 до 1.8 ккал/моль. Суммарный вклад всех внутримолекулярных невалентных взаимодействий с участием атомов фтора составляет 9.5 ккал/моль. В свою очередь экспериментально-теоретическое исследование позволяет обнаружить три внутримолекулярных взаимодействия с участием атомов фтора (по одному F...F-, H...F- и C...F-контакту). Энергия их варьируется от 1.1 до 2.4 ккал/моль, а общий вклад в стабилизацию молекулярного строения составляет 5.5–6.0 ккал/моль. Очевидно, что такое различие связано с оптимизацией геометрии при теоретическом исследовании. Общие тенденции сохраняются вне зависимости от способа исследования распределения ЭП в *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермане.

В отличие от теоретического исследования подход с использованием кристаллического инварианма позволяет исследовать межмолекулярные взаимодействия в кристалле. Несмотря на схожесть упаковочных мотивов, наблюдается некоторое различие в межмолекулярных взаимодействиях в кристаллах **Ia** и **Ib** (табл. 5). Такое различие может приводить к некоторому перераспределению ЭП внутри молекул и объяснить наблюдаемое различие в атомных AIM зарядах в комплексах Ia_{inv} и Ib_{inv} . Кроме того, наблюдается существенное различие в типе межмолекулярных взаимодействий, реализуемых независимыми молекулами A и B. Общее количество и общая энергия межмолекулярных взаимодействий для каждой независимой молекулы находится в хорошем согласии между собой. Однако вклад различных типов взаимодействий может существенно различаться. Например,

Таблица 5. Межмолекулярные невалентные взаимодействия в кристаллах **Ia_{inv}** и **Ib_{inv}**

Молекула	Контакт	Количество контактов, шт	Диапазон изменения энергии контактов, ккал/моль	Общая энергия контактов определенного типа, ккал/моль	Общее количество контактов, шт	Общая энергия контактов, ккал/моль
Ia_{inv} (A)	F...H	31	0.23–1.16	18.49	68	52.8
	F...F	17	0.19–1.55	15.22		
	F...C	15	0.45–2.14	15.40		
	C...C	2	1.21, 1.27	2.48		
	H...H	2	0.34, 0.34	0.68		
	C...H	1	0.49	0.49		
Ia_{inv} (B)	F...H	35	0.23–1.26	23.19	68	52.4
	F...F	15	0.19–1.73	11.58		
	F...C	13	0.45–2.14	13.73		
	C...C	2	1.21, 1.27	2.48		
	H...H	—	—	—		
	C...H	3	0.46–0.49	1.42		
Ib_{inv} (A)	F...H	31	0.20–1.11	17.23	65	46.9
	F...F	14	0.21–1.54	11.64		
	F...C	16	0.42–1.97	15.17		
	C...C	2	1.16, 1.16	2.32		
	H...H	2	0.26, 0.26	0.52		
	C...H	—	—	—		
Ib_{inv} (B)	F...H	33	0.20–1.20	21.72	68	51.4
	F...F	17	0.21–1.54	12.08		
	F...C	14	0.46–1.97	14.41		
	C...C	2	1.19, 1.19	2.38		
	H...H	—	—	—		
	C...H	2	0.42, 0.42	0.84		

энергия межмолекулярных F...H контактов в **Ia_{inv}** варьируется от 18.49 (молекула А) до 23.19 (молекула Б) ккал/моль (табл. 5). Такое различие в наборах межмолекулярных взаимодействий хорошо согласуется с небольшой разницей в геометрических характеристиках молекул **A** и **B** (RMSD = 0.123 и 0.118 Å для кристаллов **Ia** и **Ib**), которая приводит к наличию в кристаллической ячейке двух независимых молекул.

Как сообщалось ранее [45, 46], реализация взаимодействия между отрицательно заряженными атомами фтора возможна за счет соответствия области накопления деформационной электронной плотности (ДЭП) на одном из атомов области её разрежения на другом атоме (рис. 9). Общий вклад $F^{\delta-} \dots F^{\delta-}$ – взаимодействий в энергию кристаллической решетки составляет 25.5 и 24.1% в комплексах **Ia_{inv}** и **Ib_{inv}** соответственно.

Общая энергия всех межмолекулярных взаимодействий двух независимых молекул различается для триклинной (105.2 ккал/моль) и моноклинной (98.3 ккал/моль) полиморфных модификаций. Отсюда следует, триклинная модификация является более энергетически выгодной, по сравнению с моноклинной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получено новое органическое соединение *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгерман, которое идентифицировали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии; используя ДСК и ТГА определена температура плавления (429.9 К) и температура разложения (466.3 К) полученного соединения. Обнаружены две полиморфные модификации *трис*(пентафторфенил)-2-пиридилэтилгермана. Используя топологию ЭП, обнаружено,

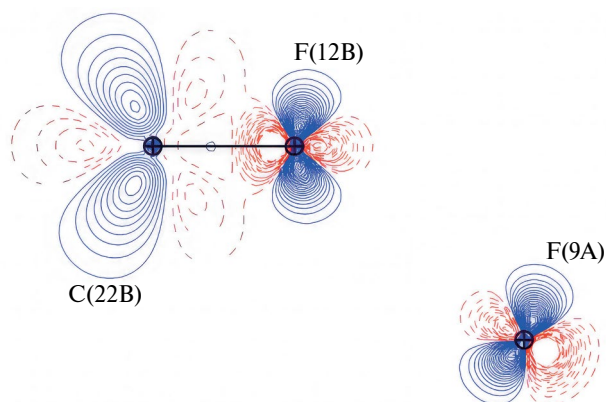


Рис. 9. Распределение ДЭП ($\pm 0.05 \text{ e}/\text{\AA}^{-3}$) в комплексе Ia_{inv} в плоскости межмолекулярного C(22B)–F(12B)–F(9A) взаимодействия. Сплошные линии соответствуют области концентрации ЭП, а пунктирные – области разрежения ЭП.

что триклинная модификация является более стабильной (105.2 ккал/моль), по сравнению с моноклинной (98.3 ккал/моль). Показано, что межмолекулярные $\text{F}^{\delta-} \dots \text{F}^{\delta-}$ -взаимодействия вносят заметный вклад в энергию кристаллической решетки и составляют 25.5 и 24.1% в комплексах Ia_{inv} и Ib_{inv} соответственно. На основе топологии электронной плотности обнаружен внутримолекулярный контакт Ge(1)–N(1) и оценена его энергия ($2.7 \div 5.0$ ккал/моль).

Теоретическое и экспериментально-теоретические исследования распределения ЭП выполнены при финансовой поддержке гранта РНФ (№ 21-13-00336) и стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов (СП-1369.2022.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СПб.: Профессия, 2004. 240 с.
2. Chambers R.D. Fluorine in organic chemistry. New York: Wiley, 1973. 391 p.
3. Petrov V.A. Fluorinated Heterocyclic Compounds: Synthesis, Chemistry, and Applications. New York: Wiley, 2009. 432 p.
4. Song B., Yang S., Zhong H., et al. // J. Fluor. Chem. 2005. V. 126. P. 87.
5. Magueur G., Crousse B., Charneau S., et al. // J. Med. Chem. 2004. V. 47. P. 2694.
6. Gamage S.A., Spicer J.A., Rewcastle G.W., et al. // Ibid. 2002. V. 45. P. 740.
7. Abdou I.M., Saleh A.M., Zohdi H.F. // Molecules. 2004. V. 9. P. 109.
8. Filler R. Biochemistry involving carbon–fluorine bonds. Washington: American Chemical Society, 1976. 214 p.
9. Bhamaria R.P., Bellare R.A., Deliwala C.V. // Indian J. Exp. Biol. 1968. V. 6. P. 62.
10. Shestopalov A.M., Rodinovskaya L.A., Mortikov V.Y., et al. Synthesis of Fluorinated Pyridines. Amsterdam: Springer, 2014. 58 p.
11. Umemoto T., Yang Y., Hammond G.B. // Beilstein J. Org. Chem. 2021. V. 17. P. 1752.
12. Politanskaya L., Khasanov B., Potapov A. // J. Fluor. Chem. 2022. V. 264. Article 110063.
13. Zamyshlyayeva O.G., Markin A.V., Smirnova N.N., et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2019. V. 136. P. 1227.
14. Zamyshlyayeva O.G., Lapteva O.S., Blinova L.S., Fukin G.K. Tris-(pentafluorophenyl)-4-pyridylethylgermane and method for production thereof: Patent RU2591958 C1, 2016.
15. SAINT, Data Reduction and Correction Program; Bruker AXS: Madison, WI, 2014.
16. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., et al. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3.
17. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., A: Found. Adv. 2015. V. 71. P. 3.
18. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., C: Structural Chem. 2015. V. 71. P. 3.
19. Gaussian 09, Revision D.01, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
20. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
21. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
22. Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., et al. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 11623.
23. Pritchard B.P., Altarawy D., Didier B., et al. // J. Chem. Inf. Model. 2019. V. 59. P. 4814.
24. Camiletti G.G., Machado S.F., Jorge F.E. // J. Comput. Chem. 2008. V. 29. P. 2434.
25. Canal Neto A., Muniz E.P., Centoducatte R., et al. // J. Mol. Struct. (Theochem). 2005. V. 718. P. 219.
26. Bader R.F.W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford: Clarendon Press, 1990. 438 p.
27. Cortés-Guzmán F., Bader R.F.W. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 633.
28. AIMAll (Version 17.11.14), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2017 (aim.tkgristmill.com).
29. Dovesi R., Erba A., Orlando R., et al. // Comp. Mol. Sci. 2018. V. 39. Article e1360.
30. Spek A.L. // Acta Cryst. 2009. V. D65. P. 148.
31. Jelsch C., Guillot B., Lagoutte A., et al. // J. Appl. Cryst. 2005. V. 38. P. 38.
32. Stash A.I., Tsirelson V.G. // Ibid. 2014. V. 47. P. 2086.

33. *Höhne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.-J.* Differential Scanning Calorimetry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Berlin, Germany, 2003. 310 p.
34. *Drebushchak V.A.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2005. V. 79. P. 213.
35. *Piskunov A.V., Aivaz'yan I.A., Poddel'sky A.I., et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. V. 8. P. 1435.
36. *Uhl W., Bohnemann J., Kappelt B., et al.* // Z. Naturforsch. 2014. V. 69b. P. 1333.
37. *Rohwer H., Dillen J.* // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 4167.
38. *Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., et al.* // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832.
39. *Бацанов С.С.* // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 9. С. 1031.
40. *Bruno I.J., Cole J.C., Edgington P.R., et al.* // Acta Cryst. 2002. V. 58. P. 389.
41. *Pochekutova T.S., Fukin G.K., Baranov E.V., et al.* // Inorg. Chimica Acta. 2022. V. 531. P. 120734.
42. *Zolotareva N., Sushev V., Panova Yu., et al.* // ChemPlusChem. 2023. V. 88. Article e202200438.
43. *Espinosa E., Molins E., Lecomte C.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. P. 170.
44. *Addison A.W., Rao N.T., Reedijk J., et al.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984. № 7. P. 1349.
45. *Румянцев Р.В., Фукин Г.К.* // Координац. химия. 2019. Т. 45. № 11. С. 663.
46. *Румянцев Р.В., Фукин Г.К., Баранов Е.В., и др.* // Там же. 2021. Т. 47. № 4. С. 199.