

CZU: 546:548+54-32

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p40-46

INTERACȚIUNI INTERMOLECULARE DIN COCRISTALELE ORGANICE ALE ACIDULUI 2-NITROTERIFITALIC ȘI DIFERIȚI LIGANZI PIRIDINICI

INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN ORGANIC COCRYSTALS OF 2-NITROTERYPHTHALIC ACID AND DIFFERENT PYRIDINIC LIGANDS

*Dumitrița Țapu, studentă, UPS „Ion Creangă” din Chișinău;
Elena Melnic, dr., cerc. șt. coord., Institutul de Fizică Aplicată, USM
Diana Chișca, dr., conf. univ., UPS „Ion Creangă” din Chișinău*

*Dumitrița Țapu, student, UPS „Ion Creangă” from Chișinău,
ORCID: 0009-0009-6072-5111, ms.dumi@inbox.ru
Elena Melnic, PhD., Institute of Applied Physics, MSU
ORCID: 0000-0003-0212-3445
Diana Chisca, PhD., assoc. prof., UPS „Ion Creangă” from Chișinău
ORCID: 0000-0002-2350-8208*

Abstract. *An important role in modern crystal engineering chemistry is played by the analysis of interactions between molecules and ions in crystals, where the relationship between structure and property is primarily studied. Crystal engineering uses the principles of intermolecular interaction in the condition of assembling components into a crystal and using them to design solids with desired physical and chemical properties. In this paper, a brief description of cocrystals is presented, in particular the synthesis and crystal structure of the cocrystal of 2-nitroterephthalic acid (H_2ntp) and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (*bpe*).*

Keywords: *intermolecular interactions, cocrystals, Hirshfeld surfaces.*

Introducere

Analiza amănunțită a interacțiunilor dintre molecule și ioni din cristale joacă un rol foarte important în chimia modernă a ingineriei cristalelor, unde prioritar este studiată relația dintre structură și proprietate [1].

Între moleculele substanțelor se stabilesc interacțiuni slabe, de natură fizică, numite interacțiuni intermoleculare. Forțele intermoleculare sunt slabe, dar puternice pentru a grupa moleculele în structuri bine organizate. Ele influențează proprietățile fizice ale substanțelor moleculare și sunt modificate prin dizolvarea sau schimbarea stării de agregare.

Prin dorința de a cunoaște modul în care se leagă, se organizează și se mențin în structuri solide moleculele, s-a descoperit o nouă direcție în chimie inițiată de Jean-Marie Lehn (laureat al Premiului Nobel pentru Chimie, 1987), care în 1977 scria: „Așa cum există o chimie moleculară bazată pe legături covalente, există un domeniu al chimiei supramoleculare, chimia ansamblurilor moleculare și a legăturilor intermoleculare” [2]. Cunoașterea acestor interacțiuni intermoleculare este esențială atât în domeniul chimiei cât și în celelalte domenii. Aceste interacțiuni caracterizează în special proprietățile cristalelor.

Cristalochimia reprezintă un domeniu științific care exploatează structura, forma și proprietățile cristalelor, interacțiunile intermoleculare pentru a proiecta și a sintetiza diverse structuri și materiale cristaline.

În cocristale toate componentele se condiționează reciproc prin forțe intermoleculare, cum ar fi legăturile de hidrogen, interacțiuni van der Waals și interacțiunile π - π . Rețeaua cocrystalină este mai solidă prin intermediul acestor interacțiuni care oferă o energie mai stabilă decât a componentelor individuale. Interacțiunile intermoleculare și structurile cristaline obținute pot crea proprietăți fizice și chimice superioare moleculei inițiale pure.

Comparativ cu alte tipuri de interacțiuni intermoleculare, legăturile de hidrogen s-au dovedit a fi cele mai puternice și cele mai direcționale interacțiuni, cu rol dominant în cristalizarea și stabilizarea substanțelor solide organice, astfel analiza acestora reprezintă o temă importantă abordată în ingineria cristalelor .

Forțele van der Waals, sunt unele dintre forțele care țin materia împreună. Caracteristica acestor forțe este că ele încep să funcționeze atunci cand moleculele sunt suficient de apropiate. Energia forțelor van der Waals este mai mică comparativ cu energia legăturilor ionice sau covalente. Apariția acestor forțe între moleculele neutre rezultă datorită tendinței acestora de a constitui dipoli electrici, aliniindu-se între ele și transmițând polarizarea la moleculele învecinate .

Majoritatea sistemelor moleculare, inclusiv sistemele biomoleculare și macromoleculare, cristalizează în grupuri spațiale cu simetrie joasă [3].

De obicei ingineria cristalelor utilizează informații despre interacțiunile intermoleculare din cristalele cu molecule mici pentru proiectarea de noi cristale [4].

Cele mai eficiente modalități de realizare a autoorganizării moleculelor mici s-au dovedit a fi legăturile de hidrogen $N - H \cdots N$, $N - H \cdots O$ și $O - H \cdots N$, care formează rețele unu, doi și trei dimensionale (1-D, 2-D și 3-D) (Figura 1).

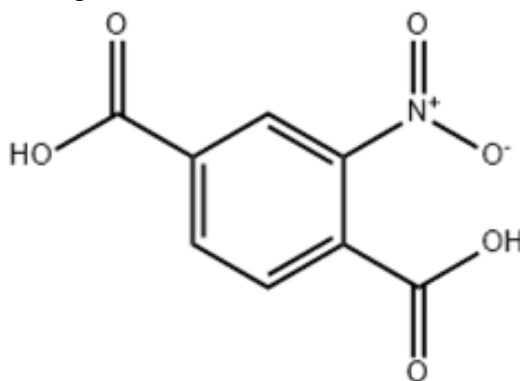


Fig. 1. Structura chimică 2D a ligandului acid 2-nitroterifallic

Pentru a analiza și expune modul în care sunt legate moleculele prin intermediul legăturilor de hidrogen, vom analiza cocristalele obținute cu ligandul acid 2-nitroterifallic.

Rezultate și discuții

Numeroase examinări și cercetări ale structurilor cristaline sunt publicate și înregistrate în baza de date în fiecare zi.

Analizând structurile din rezultatele căutării în Baza de Date Structurale Cambridge (BDSC) , am identificat că compușii coordinați în baza ligandului acid 2-nitroterifallic au fost obținuți și studiați în special, ultimele decenii.

Ligandul acid 2-nitroterifalac are 178 de structuri în baza de date, 173 structuri coordintative metalice (Tabelul 1) și doar 5 structuri organice (Figura 2).

Tabelul 1. Structuri coordintative ale acidului 2-nitroterifalac cu unele metale

Structuri	Metalul	Intervalul de timp
3	Eu	2016-2017
15	Ag	2013-2019
2	Dy	2017
25	Zn	2007-2022
2	Ho	2017
2	Tm	2017
31	Cd	2008-2023

Studiind baza de date, am observat că ingineria cocrystalor a reușit să atragă multă atenție, mai ales în ultima perioadă. Un interes mai mare asupra cercetărilor referitoare la cocrystal ale acidului 2-nitroterifalac s-au pus între anii 2007-2022.

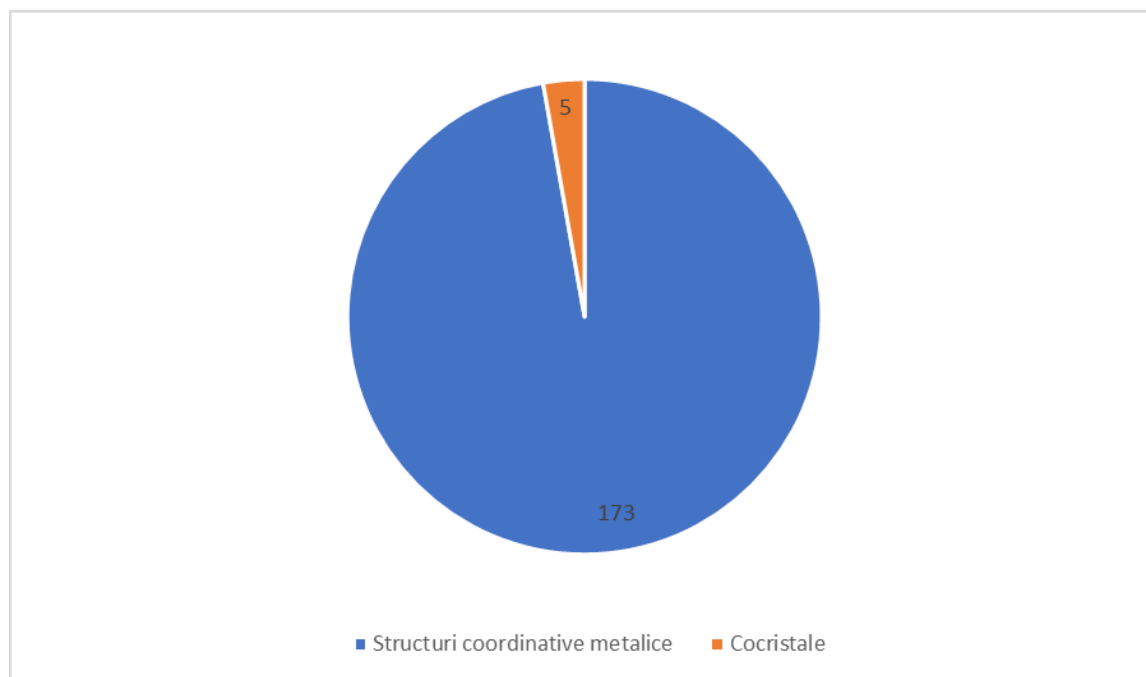


Fig. 2. Numarul de structuri coordintative metalice și structuri organice identificate în Baza de Date Structurale Cambridge (BDSC)

Am constatat că fără o amplă cunoștință despre structurile cristaline, majoritatea fenomenelor fizice nu sunt nici iteligibile, nici modificabile intenționat [5].

Co-cristalele sunt solide ce constau dintr-un material monofazic cristalin din doi sau mai mulți compuși moleculari și / sau ionici diferiți în general într-un raport stoichiometric care nu sunt nici solvați, nici săruri simple [6]. Deci, cuvântul co-cristal reprezintă, rezultatul unui experiment de co-cristalizare în care cristalul final conține cel puțin două structuri distincte legate de forțe intermoleculare.

Formarea co-cristalelor poate fi o alternativă mai simplă pentru obținerea materialelor polimerice funcționalizate, deoarece prezintă o serie de avantaje importante precum: 1) aranjarea

periodică a moleculelor oaspete active; 2) o dispersie mai lentă și/sau agregarea moleculelor oaspete active în interiorul sau pe suprafața materialului; 3) o orientare reglabilă a invitațiilor prin controlul orientării fazei cristalin polimeric gazdă.

Ingineria cristalelor presupune utilizarea principiilor de interacțiune intermoleculară în condiția asamblării componentelor în cristal și utilizarea acestora la designul solidelor cu proprietăți fizice și chimice dorite.

În această lucrare raportăm sinteza și structura cristalină a cocrystalului acidului 2-nitrotereftalic (H_2ntp) și 1,2-bis(4-piridil)etan (bpe).

Studiul structural s-a realizat prin difracția cu raze X pe monocristal, utilizând difractometrul Xcalibur EOS. Determinarea și precizarea coordonatelor atomilor din structura cristalină și stabilirea parametrilor geometrici au fost efectuate cu ajutorul programului SHELXL2014 [7]. Datele cristalografice și detaliile precizării structurilor sunt prezentate în tabelul 2. Informația despre structura co-cristalului în format „cif” (Crystallographic Information File) a fost depozitată în Baza de Date Structurale Cambrede [8] cu numărul de depozitare CCDC 2244907.

Structura cristalină a compusului obținut constă dintr-o moleculă de bpe și o moleculă neutră de H_2ntp unite între ele prin intermediul legăturilor intermoleculare. Compusul cristalizează în sistemul de cristalizare triclinic, grupul spațial de simetrie $P-1$ (Tabelul 2).

În co-cristal, molecula H_2ntp se unește cu molecula de bpe prin intermediul unei puternice legături de hidrogen de tipul $O-H\cdots N$ (2,546(3) Å) (Tabelul 3), formând un sinton liniar. În structura cristalină a aductului creat, unitățile structurale interacționează între ele prin intermediul legăturilor de hidrogen $O-H\cdots N$ dintre moleculele bpe și H_2ntp , formând lanțuri supramoleculare stabile, care la rândul lor conduc la generarea straturilor supramoleculare autoasamblate prin intermediul interacțiunilor $\pi-\pi$ *stacking* între fragmentele de piridină ale moleculelor bpe cu distanța dintre centroizi $Cg1\cdots Cg2$ de 3,702 Å (Figura 3). Împachetarea cristalină relevă crearea arhitecturii supramoleculare 3D, care este stabilizată prin legături de hidrogen de tipul $C-H\cdots O$.

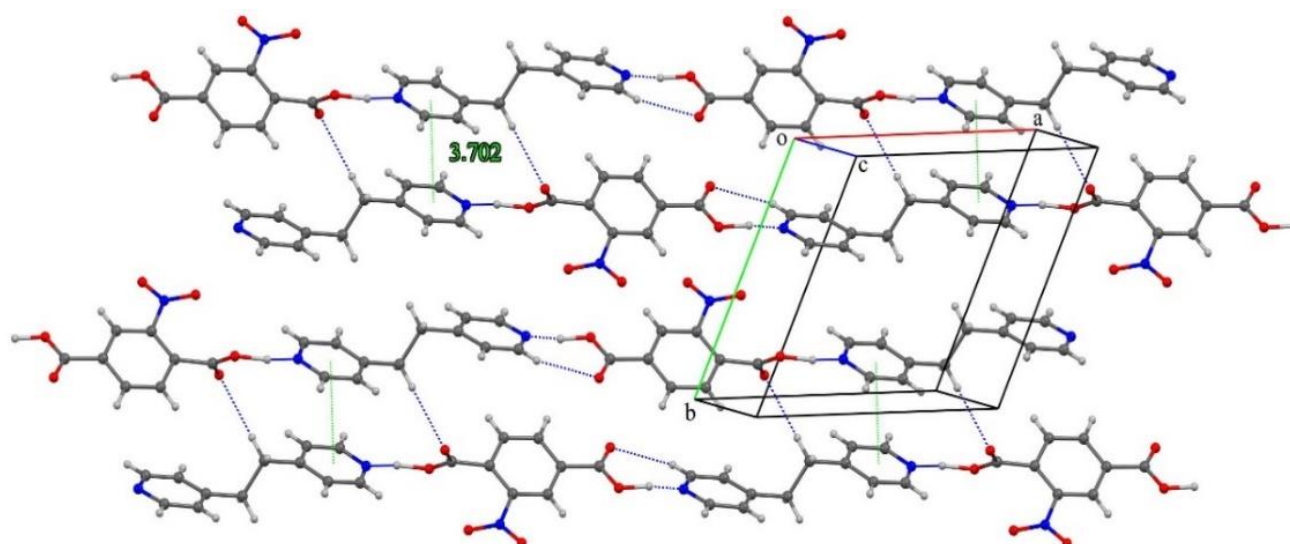


Fig. 3. Reprezentarea straturilor supramoleculare stabilizate prin intermediul legăturilor de hidrogen de tipul $C-H\cdots O$ și a interacțiunilor $\pi-\pi$ *stacking* în cocrystalul caracterizat

Fiabilitatea sintonilor supramoleculari în co-cristale, cuantificarea naturii interacțiunilor intermoleculare, precum și contribuția lor a fost estimată folosind Analiza suprafeței Hirshfeld (SH)

[9]- un instrument rezonabil implementat în programul CrystalExplorer 17.5 [10]. Suprafețele Hirshfeld ale compusului menționat a fost reprezentat grafic în intervalul 0,4-2,4 Å pentru fiecare d_e distanța de la SH până la cel mai apropiat punct din afara suprafeței) și d_i (este distanța de la SH până la cel mai apropiat punct din interiorul suprafeței) (Figura 4).

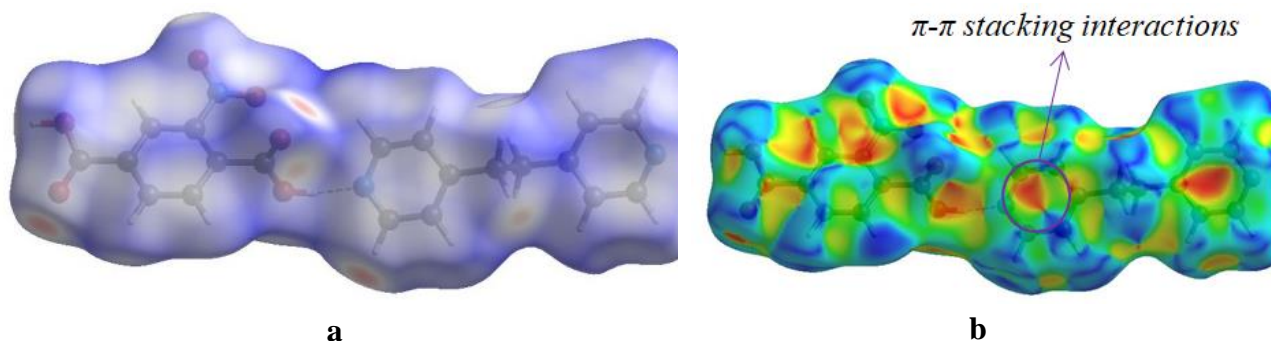


Fig. 4. Reprezentarea suprafeței Hirshfeld pe d_{norm} (a) și indicele de formă (b)

Petele roșii, albe și albastre de pe suprafața Hirshfeld arată contacte intermoleculare cu distanțe mai mici, egale și, respectiv, mai mari decât razele van der Waal. Regiunile roșu-închis indică prezența interacțiunilor N-H...O și C-H...O în împachetarea cristalelor (Figura 4 a). Prin analiza SH, adițional la legăturile de hidrogen, s-au identificat și interacțiuni mai slabe de tipul π - π stacking care implică inelele fenil. Pentru aceasta s-a generat o suprafață caracterizată de indicele de formă, în care zonele de formă triunghiulară de pe SH (Figura 4 b) în jurul inelelor fenil indică faptul că în împachetarea cristalină sunt prezente interacțiuni de tip π - π stacking.

Această analiză și graficele de amprentă 2D [11] arată că o contribuție maximă în suprafețele Hirshfeld (SH) (Figura 5) este atribuită contactelor O...H (35,0%), H...H (27,8%) și H...C (20,0%), ceea ce confirmă dominanța legăturilor de hidrogen. De asemenea, s-a calculat contribuția interacțiunilor C...C (3,2%), care în mare parte corespund interacțiunilor slabe de tip π - π stacking.

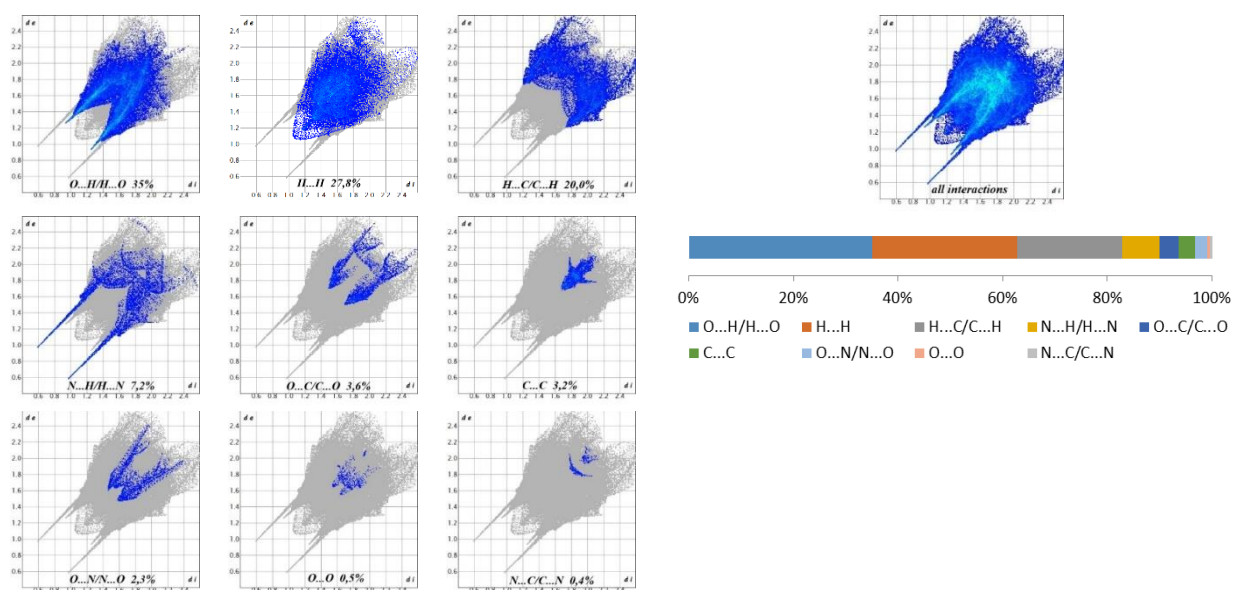


Fig. 5. Graficele de amprentă 2D ce relevă contribuția interacțiunilor generale și a interacțiunilor individuale cu reprezentarea diagramei de contribuție

Tabelul 2. Date cristalografice și parametrii de structură pentru compusul întitulat

Formula chimică	C ₂₀ H ₁₇ N ₃ O ₆
T, K	293
Mr (g mol ⁻¹)	395.36
Sistem de cristalizare	triclinic
Grupa spațială	P-1
a/Å	9.5957(8)
b/Å	9.7846(8)
c/Å	10.6757(10)
α/deg	96.628(7)
β/deg	94.893(7)
γ/deg	111.821(8)
V/Å ³	915.3(2)
Z	2
D _{calcd} Mg/m ³	1.434
μ/mm ⁻¹	0.108
F(000)	412
Reflecțiile colectate/unice	5470/3407
Reflexe [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	2106
Parametrii fițați	3407 / 0 / 271
GOOF	1.003
R1, wR2 [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0522, 0.1050
R1, wR2 (pentru toate datele)	0.0955, 0.1212

Tabelul 3. Parametrii legăturilor de hidrogen din structura compusului întitulat

D-H...A	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)	Transformarea simetrică pentru acceptori (A)
C(13)-H(13)···O(4)	2.35	3.232(3)	157.5	-x, -y+2, -z+1
C(10)-H(10)···O(1)	2.64	3.470(3)	148.6	-x, -y+1, -z+2
C(19)-H(19)···O(4)	2.55	3.213(3)	129.0	x+2, y, z+1
C(20)-H(20)···O(5)	2.42	3.322(3)	164.5	x+1, y, z
C(17)-H(17)···O(1)	2.66	3.486(3)	148.8	-x, -y+1, -z+2
O(3)-H(3)···N(3)	1.38(3)	2.561(2)	173(2)	x-2, y, z-1
O(6)-H(6)···N(2)	1.29(3)	2.546(2)	169(3)	x, y, z
N(2)-H(6)···O(5)	2.54(3)	3.251(2)	112(2)	x, y, z

Concluzii

În rezultatul acestui studiu putem concluda că structura cristalină a acestui compus, precum și Analiza Suprafețelor Hirshfeld ale interacțiunilor intermoleculare indică clar la robustitatea și fiabilitatea sintonilor supramoleculari formați pe baza legăturilor de hidrogen.

Studiul a fost realizat cu suportul proiectelor: ANCD 20.80009.5007.15 și ANCD 20.80009.5007.28

Bibliografie

1. EDWARDS, A. J., MACKENZIE, C. F., SPACKMAN, P. R., JAYATILAKA, D., & SPACKMAN, M. A. Intermolecular interactions in molecular crystals: what's in a name? In: *Faraday Discussions*, 2017, 203, p. 93–112, doi:10.1039/c7fd00072c.
2. VOLOGZHANINA, A. Intermolecular Interactions in Functional Crystalline Materials: From Data to Knowledge. In: *Crystals*, 2019, Vol. 9(9), p. 478. doi:10.3390/cryst9090478
3. DYE, ROBERT CRAIG. Intermolecular interactions in molecular crystals. In: *ETD collection for University of Nebraska - Lincoln*. 1989, AAI8925235.
4. SPACKMAN, P. R., YU, L.-J., MORTON, C. J., PARKER, M. W., BOND, C. S., SPACKMAN, M. A., THOMAS, S. P. Bridging crystal engineering and drug discovery by utilizing intermolecular interactions and molecular shapes in crystals. In: *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 18, 58(7), p.16780-16784. doi: 10.1002/anie.201906602.
5. MULLER-BUSCHBAUM, H. The crystal chemistry of AM₂O₄ oxometallates. In: *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 349(1-2), p. 49–104. doi:10.1016/s0925-8388(02)00925-8
6. VARIANKAVAL, N. et al. Polymorphs, Salts, and Cocrystals: What's in a Name? In: *Crystal Growth & Design*, 2012, Vol. 12(5), p. 2147-2152. doi:10.1021/cg3002948
7. SHELDRIK, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. In: *Acta Crystallographica Section C*. 2015, vol. 71, p. 3-8. ISSN: 2053-2296.
8. BATTLE, G.M., FERRENCE, G.M., and ALLEN, F.H. Applications of the Cambridge Structural Database in chemical education. In: *Journal of Applied Crystallography*. 2010, vol. 43, p. 1208–1223. ISSN: 1600-5767
9. SPACKMAN, M.A., JAYATILAKA, D. Hirshfeld surface analysis. In: *CrystEngComm*. 2009, vol. 11, p. 19–32. ISSN 1466-8033
10. W OLFF, M.A., et al. CrystalExplorer 17.5. *University of Western Austr.* 2012.
11. SPACKMAN, M.A., McKINNON, J.J. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals. In: *CrystEngComm*. 2002, vol. 4, nr. 66, p. 378–392. ISSN 1466-8033.