

CZU: 548:54-386

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p102-105

**ANALIZA SUPRAFETEI HIRSHFELD. INVESTIGAREA INTERACȚIUNILOR
INTERMOLECULARE ÎN CRISTALUL COMPUSULUI IONIC DE 2,4-DIAMINO-6-
FENIL-1,3,5-TRIAZINĂ ȘI ACID MALONIC**

**HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS. THE INVESTIGATION OF INTERMOLECULAR
INTERACTIONS IN A CRYSTAL OF IONIC COMPOUND OF 2,4-DIAMINO-6-PHENYL-
1,3,5-TRIAZINE AND MALONIC ACID**

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

*Nicoleta Craciun, student, UPS „Ion Creangă” from Chișinău, Institute of Applied Physics, MSU,
ORCID: 0000-0001-9918-0678, nicoleta.craciun@ifa.md
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. *In this paper, Hirshfeld Surface Analysis - a convenient and accessible tool, implemented in the Crystal Explorer 17.5 program is highlighted. This method allows for the estimation of the contribution of intermolecular interactions in the formation and stabilization of supramolecular structures. Furthermore, hirshfeld surface analysis and two-dimensional fingerprint plots were used to quantify the percentage contributions of the intermolecular interactions present in the co-crystal of 2,4-diamino-6-phenyl-1,3,5-triazine and malonic acid.*

Key-words: *co-crystal, supramolecular structure, intermolecular interactions, Hirshfeld surface analysis.*

Introducere

Materialele cristaline joacă un rol cheie în diverse domenii, de aceea necesitatea de a obține astfel de materiale noi avansate cu proprietăți funcționale dorite și potențiale aplicații, este în continuă creștere. Pentru satisfacerea acestor necesități și pentru dezvoltarea noilor tehnologii, oamenii de știință caută în mod constant tehnici avansate, cum ar fi: calcule, metode de creare direcționată a materialelor și experimente cu randament ridicat. Acest fapt impune determinarea structurii atomice și cristaline a acestora, studierea aprofundată a factorilor, forțelor intra- și intermoleculare ce influențează proprietățile materialelor.

Proiectarea rațională a materialelor funcționale depinde de capacitatea de a înțelege forțele motrice ale legăturilor în material, precum și mecanismul care dictează proprietățile dorite ale materialului. Forța, direcționalitatea și dependența de distanță ale interacțiunilor intermoleculare nu numai că dictează structurile primare, dar și joacă un rol important la edificarea arhitecturilor finale. Prepararea rațională a materialelor noi cristaline implică selectarea celor mai bune grupuri funcționale capabile să optimizeze o proprietate dorită și aranjarea lor în mod adecvat într-o rețea periodică. În contextul cristalelor moleculare, această problemă se reduce efectiv la înțelegerea puterii și naturii interacțiunilor intermoleculare și a rolului lor în împachetarea cristalină. Pentru identificarea naturii și cuantificarea contribuțiilor diferitor interacțiuni intermoleculare, în împachetările cristaline,

cercetătorii care activează în domeniul ingineriei cristalelor utilizează activ Analiza Suprafețelor Hirshfeld [1-4] – un instrument apreciabil implementat în programul CrystalExplorer 17.5 [5]. Analiza suprafeței Hirshfeld a fost inițiată de descoperirea accidentală a suprafețelor Hirshfeld (HS) ca un nou mijloc de partiționare a spațiului din cristale moleculare în entități moleculare, care nu se suprapun. Suprafețele Hirshfeld au fost denumite în cinstea lui F.L. Hirshfeld, care a creat schema de „partiționare” pentru definirea atomilor în molecule [6]. Acest fapt l-a motivat pe Spackman să generalizeze conceptul pentru definirea unei molecule dintr-un cristal și l-a numit suprafață Hirshfeld [4]. Evoluțiile ulterioare au condus la inventarea diagramelor de amprentă SH. Diagramele de amprentă reprezintă o modalitate convenabilă de a rezuma contactele intermoleculare prezente în cristale, descompunând această diagramă digitală în funcții pentru a identifica interacțiuni specifice [8]. Afișarea proprietăților scalare folosind o scară de culori pe SH, s-a dovedit, de asemenea, a fi o abordare puternică pentru a obține rapid și ușor informații despre mediul molecular într-o stare cristalină.

Analiza suprafețelor Hirshfeld și diagramele de amprentă 2D

Analiza SH a devenit un instrument foarte util și se bucură de o atenție sporită atât din partea cristalografilor, cât și a inginerilor chimiști, oferind informații unice despre toate interacțiunile existente în structură și o perspectivă suplimentară asupra acestora. Suprafața moleculară Hirshfeld se crează în baza distribuției electronice din moleculă și se calculează ca suma densităților electronice ale atomului sferic. Pentru o structură cristalină dată și un set de densități electronice sferice ale atomilor, suprafața Hirshfeld este unică.

Suprafețele Hirshfeld sunt generate prin repartiția spațiului din interiorul unui cristal, unde raportul dintre densitatea electronică a promoleculei și densitatea electronului procrystalin este de 0,5 și sunt prezentate prin distanța de contact normalizată (d_{norm}). Funcția d_{norm} este definită ca funcțiile distanțelor normalizate 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), precum și de razele van der Waals (vdW) ale atomilor [1-3]. Această funcție are următoarea formulă:

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}}$$

Dacă atomii formează contacte intermoleculare mai apropiate decât suma razelor lor van der Waals, adică valoarea a d_{norm} este negativă, atunci aceste contacte vor fi evidențiate cu roșu pe SH. Porțiunile de culoare albă indică distanțe intermoleculare apropiate de contactele van der Waals cu d_{norm} egale cu zero, în timp ce contactele mai lungi decât suma razelor van der Waals cu valori pozitive ale d_{norm} sunt de culoare albastră (Fig. 1b). Suprafețele Hirshfeld pot fi mapate cu alte proprietăți, cum ar fi indicele de formă (shape index), curbarea (curvedness) și fragmentarea în zone unice (fragment patch), care permit descrierea efectului interacțiunilor intermoleculare slabe într-un cristal (Fig. 1e, f). Ca exemplu pentru reprezentarea SH s-a luat molecula 2,4-diamino-6-fenil-1,3,5-triazina, care este o moleculă utilizată pe scară largă atât în chimia coordinativă, cât și în chimia supramoleculară, datorită grupărilor donator-acceptoare.

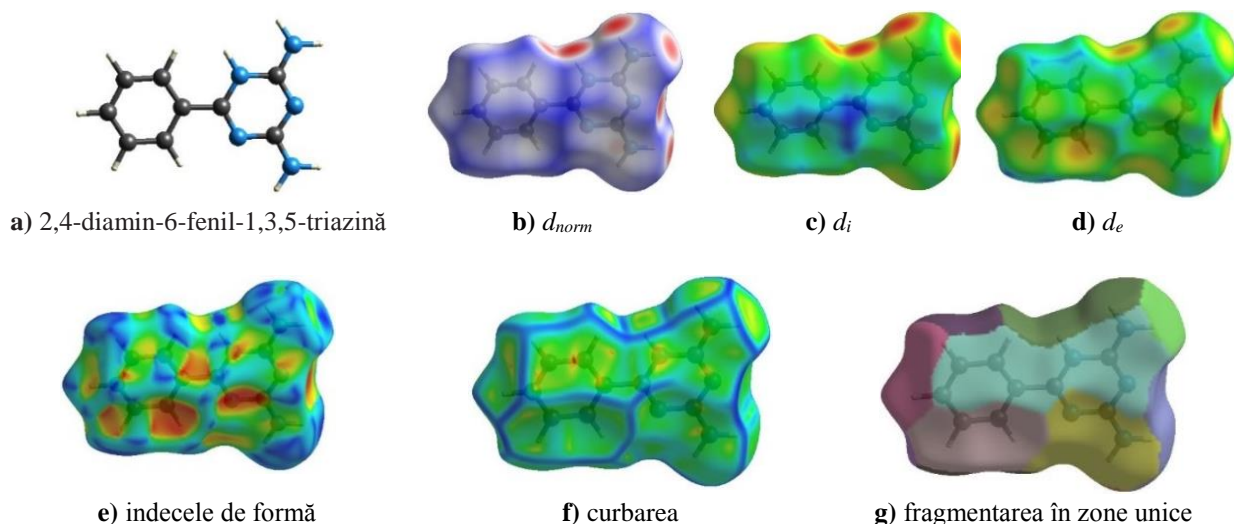
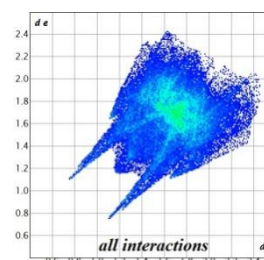
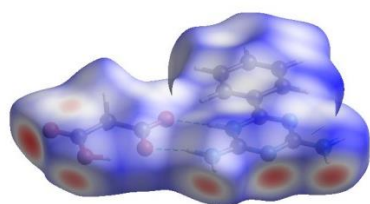


Fig. 1. (a) Structura moleculară a proligandului 2,4-diamin-6-fenil-1,3,5-triazină; Suprafețele Hirshfeld mapate pe (b) d_{norm} , (c) d_i , (d) d_e , (e) indicele de formă, (f) curbarea și (g) fragmentarea în zone unice

Pentru analiza cantitativă a suprafeței Hirshfeld a unei molecule, deasemenea, se folosesc diagramele de amprentă 2D, care cuprind toate contactele intermoleculare cu specificarea contribuției fiecărui tip de interacțiuni.

În continuare acest instrument - *Analiza suprafețelor Hirshfeld* a fost utilizat pentru evaluarea interacțiunilor intermoleculare în co-cristalul nou obținut în rezultatul interacțiunii 2,4-diamin-6-fenil-1,3,5-triazină cu acid malonic (H_2mal) în amestecul de solvenți CH_3OH/CH_3CN . Investigarea interacțiunilor intermoleculare în co-cristalul menționat, utilizând Analiza suprafeței Hirshfeld, precum și diagramele de amprentă bidimensionale au relevat că interacțiunile $H\cdots H$ (34,5%), $O\cdots H/H\cdots O$ (21,5%), $C\cdots H/H\cdots C$ (17,8%) și $N\cdots H/H\cdots N$ (11,6%) au cele mai mari contribuții la suprafața Hirshfeld. Punctele roșii de pe SH (Fig. 2), care implică atomii de oxigen acceptori ai acidului malonic și atomii de azot ai dpt, sunt atribuite legăturilor de hidrogen $N-H\cdots O$ și $N-H\cdots N$. Identificarea celor mai tipice interacțiuni intermoleculare este foarte importantă pentru evidențierea formării sintonilor supramoleculari și motivelor supramoleculare stabile. Studiul energetic estimativ (conform modelului CE-B3LYP cu setul de baze 6-311G (d,p)) al interacțiunilor intermoleculare ce au condus la crearea sintonilor supramoleculari a relevat că legăturile de hidrogen $N-H\cdots N$ din homosinton sunt mai eficiente, având o valoare energetică mai mare (-39,4 kJ/mol) comparativ cu legăturile de hidrogen $N-H\cdots O$ din heterosinton (-18,9 kJ/mol și -7,4 kJ/mol), confirmând astfel importanța unor astfel de interacțiuni pentru stabilizarea arhitecturii supramoleculare. Rezultatele obținute vor fi utile la predicția structurilor materialelor solide cristaline noi pe baza 2,4-diamin-6-fenil-1,3,5-triazinei și acizilor carboxilici.



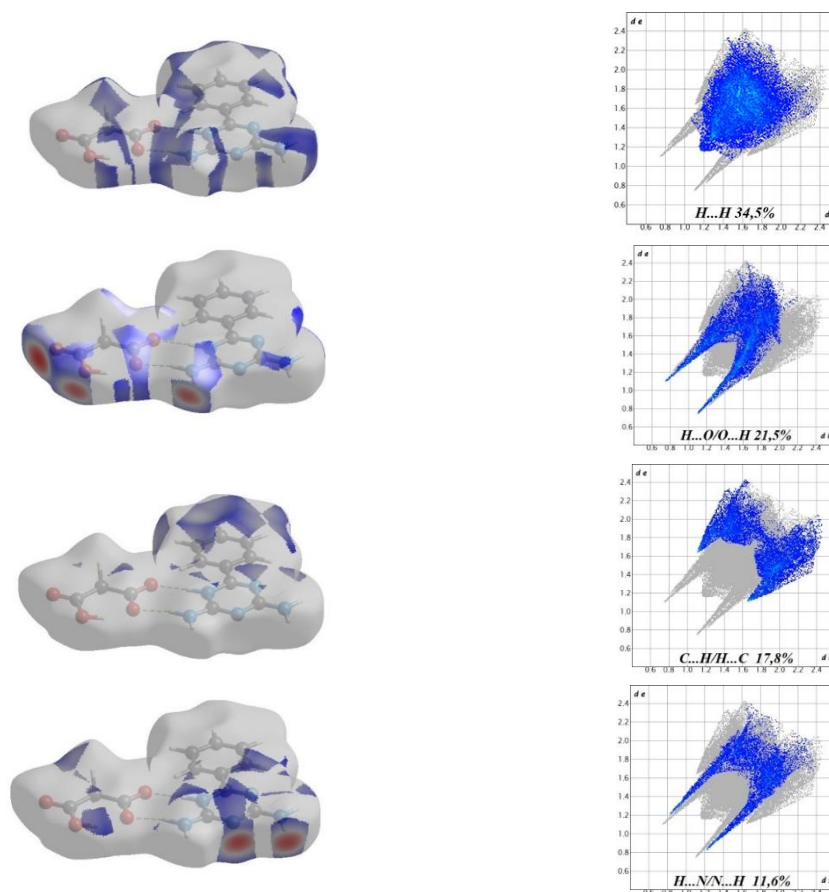


Fig. 2. Graficele de amprentă 2D pentru compusul din titlu care relevă contribuțiile tipurilor individuale de interacțiuni și suprafețele SH (la stânga) care evidențiază zonele de suprafață relevante asociate cu contactele specifice pe d_{norm} .

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

Bibliografie

1. MCKINNON, J.J.; JAYATILAKA, D.; SPACKMAN, M. A. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces. *Chemical Communications*. 2007, pp. 3814-3816. ISSN 1364-548X. doi: 10.1039/b704980c.
2. SPACKMAN, M.A.; JAYATILAKA, D. Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm*. 2009, vol. 11, pp. 19–32. ISSN 1466-8033. doi: 10.1039/b818330a.
3. HIRSHFELD, F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica Chimica Acta*. 1977, vol. 44, pp. 129–138. ISSN: 0040-5744.
4. SPACKMAN, M.A.; BYROM, P. G. A novel definition of a molecule in a crystal. *Chemical Physics Letters*. 1997, vol. 267, nr. 3-4, pp. 215–220. ISSN 0009-2614. doi: 10.1016/S0009-2614(97)00100-0.
5. SPACKMAN P.R.; TURNER M.J.; MCKINNON J.J.; WOLFF S.K.; GRIMWOOD D.J.; JAYATILAKA D.; SPACKMAN M.A. CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals. *Appl. Cryst.* 2021, vol. 54, nr. 3, pp. 1006-1011. ISSN 1006-1011 doi: 10.1107/S1600576721002910
6. HIRSHFELD, F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica Chimica Acta*. 1977, vol. 44, pp. 129–138. ISSN: 0040-5744. Doi: 10.1007/BF00549096
7. SPACKMAN, M.A.; MCKINNON, J.J. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals. *CrystEngComm*. 2002, vol. 4, nr. 66, pp. 378–392. ISSN 1466-8033. doi: 10.1039/B203191B.