

Эссе

Роль π - π стэкинга в сборке, размерности и стабильности координационных полимеров

Ключевые слова

π - π -стэкинг, π - π -взаимодействие, координационный комплекс, супрамолекулярный синтез, надмолекулярное образование, межмолекулярные связи, нековалентные взаимодействия, ароматические системы.

Основная часть

Самосборка координационных соединений в настоящее время активно изучается и развивается из-за применения такого рода соединений в различных материалах, катализе и нанотехнологиях.

Такая сборка и расположение молекул координационных соединений в твердых телах зависят от ряда направленных и ненаправленных межмолекулярных взаимодействий.

Важную роль в управлении этими межмолекулярными взаимодействиями и строении полученных соединений имеет структура лиганда, которая не только обеспечивает возможность селективной металл-ионной координации, но и предоставляет потенциальные участки взаимодействия для возникновения нековалентных взаимодействий.

Наиболее часто встречаемые нековалентные взаимодействия представляют собой направленную водородную связь и π - π стэкинговое взаимодействие.

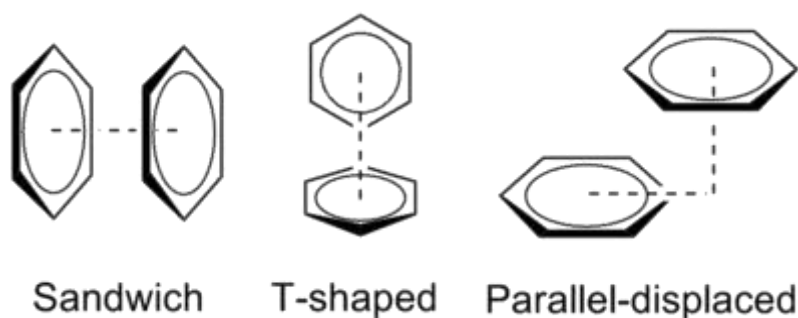
π - π -стэкинговое взаимодействие между ароматическими кольцами на данный момент активно изучается, однако его точная природа до сих пор не ясна. В отличие от водородной и галогенной связи, которые уже хорошо изучены, контроль π - π -стэкинга достаточно сложен. Это связано с его ненаправленностью и зачастую недостаточной силой связывания.

Некоторые особенности данного типа взаимодействия будут рассмотрены в данной работе.

Понятие π - π стэкингового взаимодействия

π - π стэкингом называют взаимодействие между ароматическими системами за счет их π -ароматических систем.

Выделяют несколько видов: параллельно сдвинутые структуры, сэндвичевые структуры, Т-образные структуры.



Однако название « π - π стэкинг-взаимодействие» несет в себе некоторое противоречие. Так, обсуждалось, что « π - π взаимодействие» это не корректное описание сил, вызывающих связь между ароматическими системами, так как взаимодействие π -облаков имеет меньший вклад, нежели π - σ -притяжение.

В сэндвичевых структурах (face-centered parallel stacking) наоборот имеет место π - π -отталкивание, из-за чего данные структуры встречаются редко (в отличие других видов с сильным π - σ -притяжением, обусловленным удобным расположением ароматических систем)

Существует несколько теорий π - π стэкинг-взаимодействия

Ранняя модель была предложена Хантером и Сандерсом. Они использовали простую математическую модель, основанную на сигма- и пи-атомных зарядах, относительной ориентации и ван-дер-ваальсовых взаимодействиях, и определили, что взаимодействие осуществляется за счет электростатических сил. Согласно их теории электронодонорный заместитель бензольном кольце увеличивает отталкивание между двумя кольцами, а электроноакцепторные заместители должны уменьшать это отталкивание, особенно в Т-образной конфигурации с правильной геометрией. На основе этой модели авторы предложили набор правил, управляющих взаимодействиями стекирования, которые преобладали до тех пор, пока не были применены более сложные вычисления.

Модель Хантера – Сандерса подвергалась критике со стороны многочисленных исследовательских групп, предлагающих противоречивые экспериментальные и вычислительные доказательства π - π -стэкинг-взаимодействия, которые не регулируются в основном электростатическими эффектами.

Хоук и Уиллер также предоставляют убедительные вычислительные доказательства важности прямого π - π -взаимодействия. В своем анализе замещенных димеров бензола в конформации сэндвича они смогли сделать свои выводы, используя чрезвычайно простую модель, в которой замещенный бензол, Ph – X, был заменен на H – X. Примечательно, что эта грубая модель привела к той же тенденции относительных энергий взаимодействия и сильно коррелировала со значениями, рассчитанными для Ph – X. Это открытие предполагает, что эффекты заместителя в димере бензола обусловлены прямым взаимодействием заместителя с ароматическим кольцом и что π -система замещенного бензола не участвует.

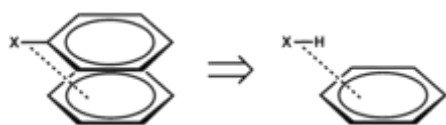


Рисунок 1

Хорошо известно, что одна из наиболее важных общих черт, определяющих координационный супрамолекулярный синтез - это возможность создания надежных, направленных, но обратимых координационных связей между ионами металлов и связывающими лигандами. Это позволяет быстро установить равновесие между исходными материалами и всеми потенциальными продуктами, а также уменьшает количество ошибок, вызванных механизмом реакции, что приводит к образованию термодинамически наиболее стабильного продукта. Важно отметить, что, учитывая разнообразие лигандов, координационные связи метал-лиганд предлагают большие возможности в регулировании силы и направленности. [2]

Влияние на строение и свойств целесообразно рассматривать на некотором количестве примеров различных координационных комплексов, что и будет сделано далее.

1) Комплексы ртути с N-(нафтил) – 2-пиразинкарбоксамидными лигандами.

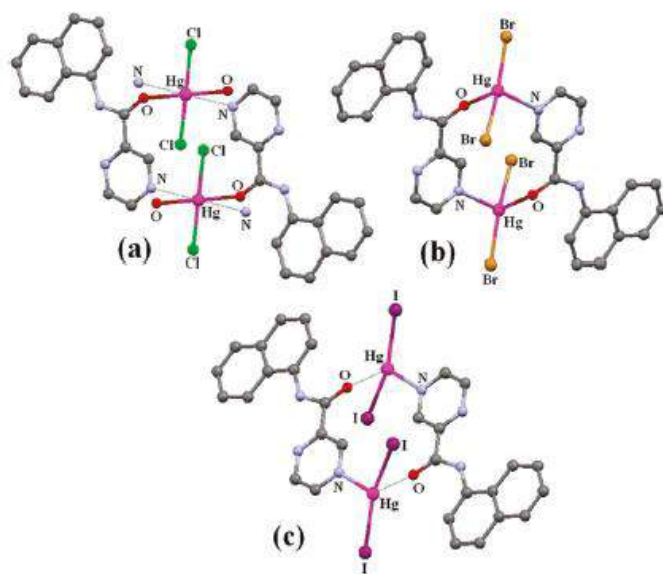
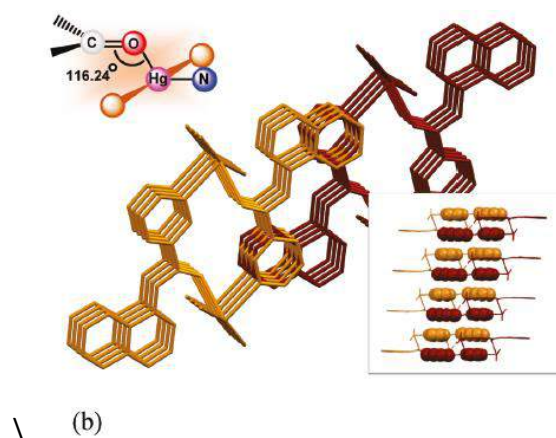
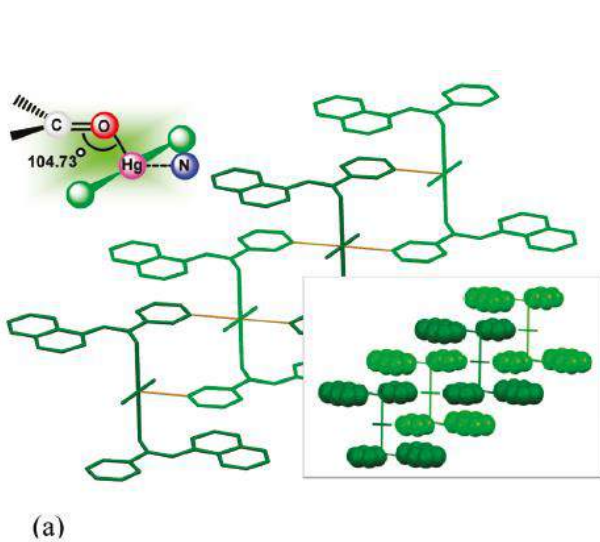


Рисунок 2

На Рис. 2 изображены комплексы ртути, на основе которых будет рассматриваться π - π -взаимодействие.



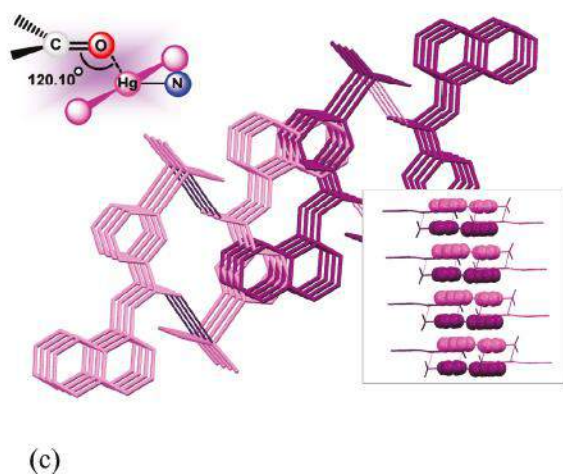


Рисунок 3

Все три структуры стабилизированы рядом межмолекулярных π - π взаимодействий между пиразиновыми и нафталиновыми кольцами. (Рис 3)

На основании изучения данных структур были определены параметры, которые связаны с количеством нафталиновых и пиразиновых колец, участвующих в π - π взаимодействиях, а, соответственно, и с силой взаимодействия (Рис 4).

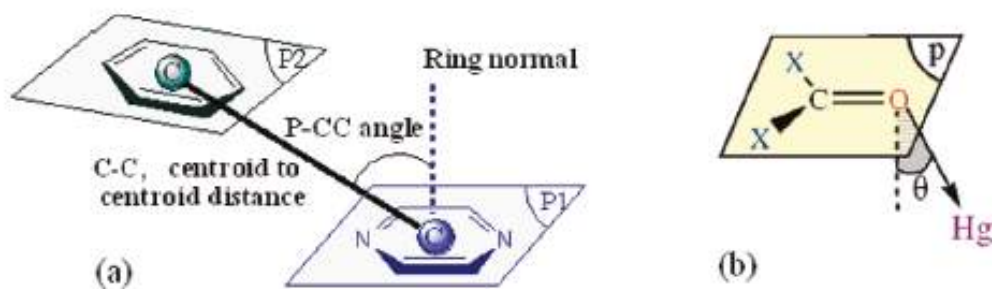


Рисунок 4

Нафталиновая и пиразиновая системы лежат в одной плоскости, P-CC угол смещения определяется как угол между направлением C-C и вектором нормали пиразинового кольца.

Для всех трех упаковок угол P-P (между плоскостями) близок к 0, что нормально для образования π - π взаимодействий, где большая часть межмолекулярных взаимодействий близка к параллельной. Так же данные о расстоянии C-C и значениях угла смещения P-CC явно говорят о наличии π - π взаимодействий между соседними ароматическими кольцами. В этих соединениях слои складываются в стиле ABAB (Рис. 3).

Нафталиновые кольца, участвующие в π - π -стэкинг-взаимодействиях с пиразиновыми кольцами, расположены таким образом, что угол θ (угол между нормалью и Hg-O вектором) принимает довольно необычные значения. Они показывают, что пиразиновые и нафталиновые кольца находятся в одной плоскости с карбонильной группой, что при образовании параллельной упаковки влияет на угол C=O-Hg и создает аномальную конфигурацию данного комплекса для создания π - π -взаимодействия.

Несмотря на различия в представленных комплексах, такой эффект будет наблюдаться для всех из них.

Вывод:

Упаковка молекул оказывает значительное влияние на координационную геометрию. Так, π - π -стэкинг нафталиновых и пиразиновых колец повлиял на геометрию вокруг иона ртути, где комплекс принимает аномальную геометрию для получения более сильного π - π взаимодействия. [2]

2) Влияние гетероатомного лиганда на π - π стэкинг и супрамолекулярную архитектуру.

Примечательно, что поскольку π - π -стэкинг является результатом делокализации электронов, можно ожидать различное поведение молекул с разными π -электронными делокализациями. В связи с этим теоретические исследования по разным вариантам π -стэков гомо- и гетеро-димеров, таких как пиридин и димеры бензола, пиразин, 1,3,5-триазин и 1,2,4,5-димеры тетразина, показывают, что введение азота (гетероатом) создает диполь в молекуле и уменьшает пространственный размер π -электронного облака по сравнению с гомоядерным.

Хотя теоретические исследования показывают, что гетероатомы играют решающую роль в π - π -стэкинге, экспериментальные исследования по этой теме относительно редки. Экспериментальный способ изучения π - π -стэкинга рассматривается как изучение кристаллической упаковки соединений с данным типом взаимодействия.

Так, например, в случае 8 схожих между собой комплексов ртути по ориентации ароматических колец можно выделить шесть типов π - π -стэкинга (рис. 5). Символы А и В относятся к ароматическим кольцам хинолина или нафтила, непосредственно связанные с амидной группой, а Р определяет пиразиновое кольцо.

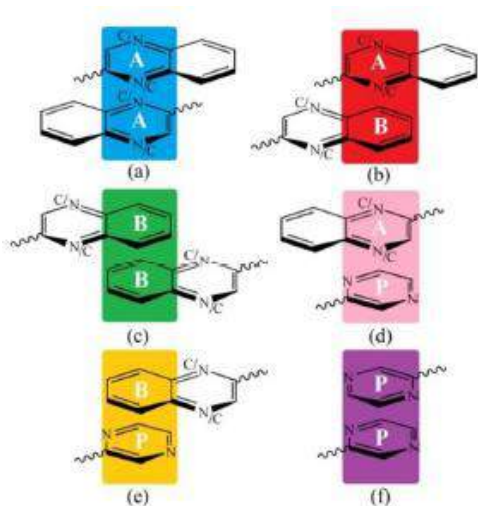


Рисунок 5

πquin/naph-A...πquin/naph-A, (a), πquin/naph-A...πquin/naph-B, (b), πquin/naph-B...πquin/naph-B, (c), πquin/naph-A...πpyz-P, (d), πquin/naph-B...πpyz-P (e), and πpyz-P...πpyz-P, (f)

По полученным данным было определено, что в комплексах, содержащих пиразиновый или хинолиновый остаток наблюдалось π - π взаимодействие, а вот в случае с нафтильными заместителями – нет. Как и ожидалось, замена С-Н атомом азота увеличивает полярность и уменьшает пространственный размер π -электронного облака хинолиновых колец по сравнению с нафтильным кольцом.

Здесь можно сделать вывод, что атом азота в данных соединениях мог быть причиной двух явлений: во-первых, изменение распределения электронов в бициклическом фрагменте, во-вторых, образование координации Hg-N связи, которое влияет на π - π взаимодействия между ароматическими кольцами через формирование 2D и 3D координационных сетей.

То есть замена нафтильной группы С-Н на атом азота и изменение пространственного размера π -электронного облака увеличивает склонность к образованию π - π взаимодействий. [4]

3) Создание компактных π - π -стэкированных координационных комплексов

В случае реакции производного 2 с неорганическими дитопными линкерами 3-5, замещение лабильных ацетонитрильных лигандов, переносимых Cu^1 соединения 2, благоприятно, поскольку анионные CN- фрагменты обладают сильным сродством к катионам Cu. И наоборот, замещение этих ацетонитрильных лигандов «короткими» органическими нейтральными линкерами 6-7 (Рис. 7)

приводили к реакциям самосборки, в которых обмены между скоординированными ацетонитрильными лигандами и дитопными линкерами ожидалось более сбалансированными.

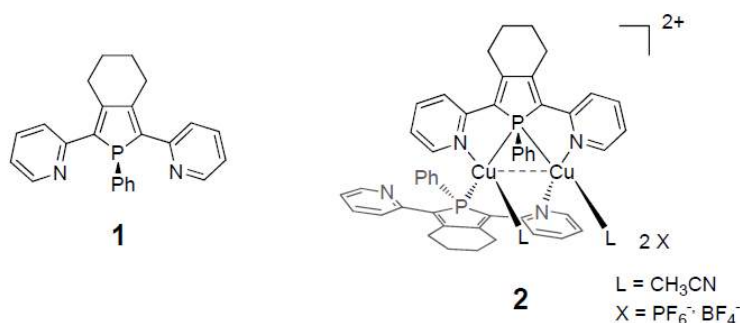


Рисунок 6

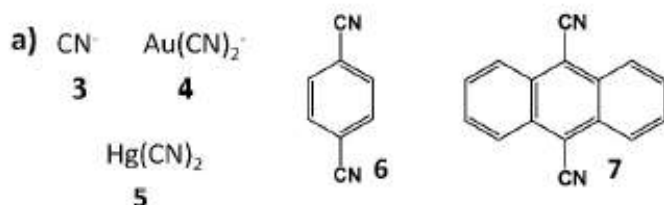


Рисунок 7

Дитопные линкеры 6 и 7 имеют одинаковую длину (примерно 7,9 Å), но представляют разные степени их π -сопряженных внутренних ядер с точки зрения электронных и стерических свойств. После их реакции с соединением 2, супрамолекулярные сборки 6a / 7a изображены вместе с целевыми соединениями 6b / 7b, полученные в результате последовательного процесса сборки, который может не наблюдается в случае линкеров 3-5.

В этих структурах (6b / 7b) π -сопряженные фрагменты линкеров параллельны и с короткими внутримолекулярными расстояниями, которые свойственны для π - π -взаимодействий. Важно отметить, что наблюдаемое соотношение между открытыми супрамолекулярными ансамблями и компактными металлоциклами может быть напрямую связано с количеством π -сопряженных ядер линкеров 6/7: избыток 6, несущий простой центральный фенил, был необходим для смещения равновесия, чтобы селективно получить компактный металлоцикл 6a. И наоборот, при стехиометрическом соотношении селективно образуется компактный металлоцикл 7b, в котором наблюдаются наиболее сильные боковые π - π -взаимодействия.

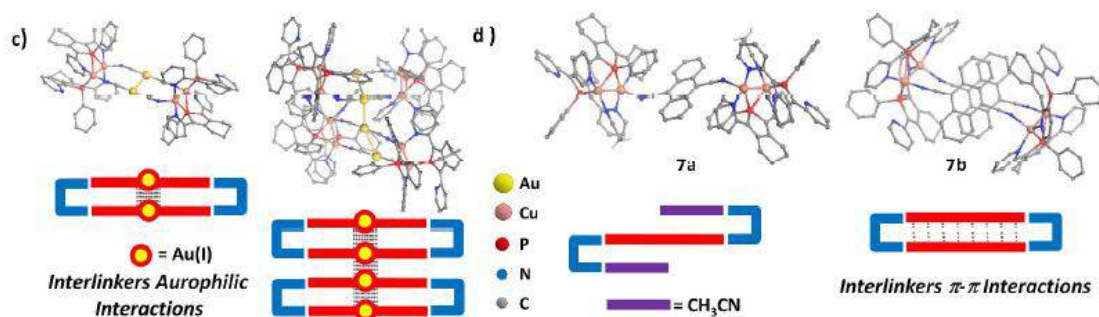


Рисунок 8

Следовательно, π - π -сэкинговые взаимодействия здесь могут способствовать образованию компактных металлоциклов, так как боковые взаимодействия между линкерами очень важны, чтобы управлять синтезом компактной структуры металлоцикла как наиболее термодинамически стабильного продукта.

4) π - π -стэкинговое взаимодействие в люминесцентных материалах (mechanoresponsive luminescent materials (MRL))

Для сравнения люминесцентных свойств в зависимости от силы π - π -взаимодействия были взяты два комплекса с различными ионами металлов, что значит и различному строению молекулы в целом. (рис. 9)

Соединение 1 имеет цепочечную структуру, где каждый ион Zn (II) координирован четырьмя лигандами, что приводит к искаженному тетраэдру. Два соседние атома Zn (II) соединены двумя карбоксилатными звеньями с образованием $[Zn_2(\mu_2-COO)_2]$. Биядерные блоки далее соединяются лигандами L2 для образования одной цепочечной структуры (рис. 7a). Соседние цепочки укладываются вдоль оси. Боковое расстояние имеет значения, позволяющие предположить сильное π - π -взаимодействия между соседними пиреновыми кольцами (рис. 7b).

Соединение 2 имеет схожую структуру, однако координирующим ионом металла там является ион Cd, что приводит к изменению строения молекулы, а именно к искаженной пятиугольной бипирамиде и одномерной зигзагообразной цепочке в целом (рис. 1c). Цепочки в этом соединении стэкируются типом ABAB по направлению оси b. Несмотря на face-to-face укладку (рис. 1d), боковое расстояние между соседними пиреновыми фрагментами имеет значения, превышающие диапазон π - π -взаимодействия, а значит в данном соединении не может возникнуть значимый π - π -стэкинг.

То есть разница заключается в различном виде координации лиганда в двух представленных соединениях: мостиковый монодентатный тип в соединении 1 и хелатный бидентатный тип в соединении 2, что приводит к различным конечным молекулярным архитектурам.

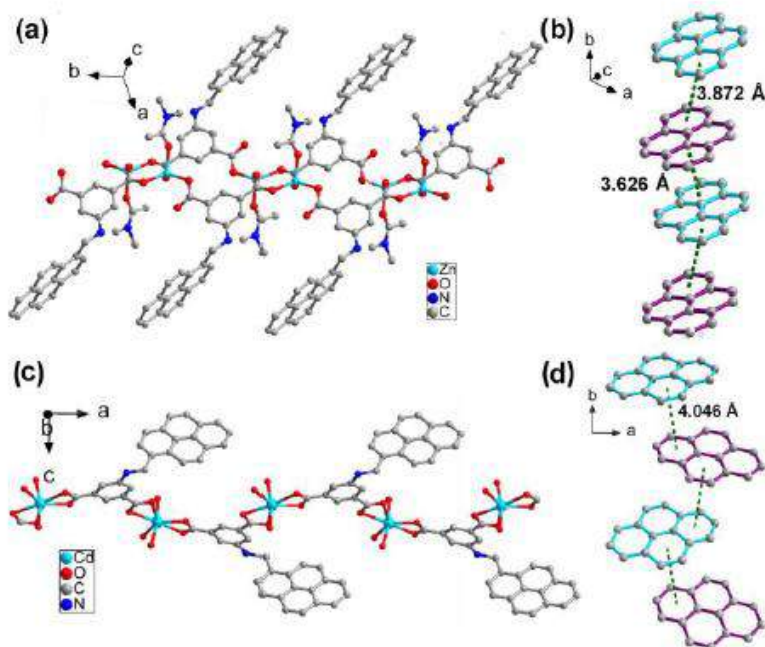


Рисунок 9

Дальнейшее изучение люминесцентных свойств полученных соединений показало, что соединение 1, обладающее π - π -стэкинговым взаимодействием, имеет способность люминесцировать, а в отличие от соединения 2, в котором данный тип взаимодействия маловероятен. Причем сила данного взаимодействия, а значит и люминесцентные свойства, зависит еще и от размера частиц, что служит важным фактом при создании MRL-соединений.

Вывод

Так, на основании теории о π - π -стэкинговом взаимодействии и некоторых примерах были рассмотрены некоторые зависимости, определяемые наличием данного типа взаимодействия. Это, например, варианты сборки надмолекулярных соединений с данным типом взаимодействия при различных лигандах или координирующих атомах металлов, что приводит к различному виду супрамолекулярного образования и различным стабильностям. Также было рассмотрено, что π - π -взаимодействие создает более компактные структуры за счет дополнительных, значимых межмолекулярных сил. Также, π - π -стэкинговое взаимодействие может влиять на особенные свойства

соединений, например, люминесценцию, что позволяет использовать данные особенности в различных сферах науки и производства.

Библиографический список

1. H.R. Khavasi, B.M. Mohammad Sadegh, Dalton Transactions, 2015, 5488-5502.
2. Khavasi, H. R., & Azizpoor Fard, M. Crystal Growth & Design, 2010, 10(4), 1892–1896
3. Christophe Lescop. Accounts of Chemical Research, American Chemical Society, 2017, 50 (4), pp.885-894. 10.1021/acs.accounts.6b00624.
4. Yong Yan, N-N. Zhang, Rong Li, Jian Lu, European Journal of Inorganic Chemistry, 2017. doi: 10.1002/ejic.201700574