

УДК 535.33

Фурер В.Л. – доктор химических наук, профессор

E-mail: furer@kgasu.ru

Пантелеева Т.А. – кандидат физико-математических наук, доцент

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

### Геометрическая структура 1-(4-формилбензил)-4,4'-бипиридиниума

#### Аннотация

Изучена структура молекул 1-(4-формилбензил)-4,4'-бипиридиниума (ФБП), которые представляют собой звенья соответствующих фосфор-виологенных дендримеров и «молекулярных звезд». Структурная оптимизация и анализ нормальных колебаний выполнен для молекулы ФБП на основе теории функционала плотности (ФП). Рассчитанные геометрические параметры и гармонические частоты колебаний предсказаны в хорошем согласии с экспериментальными данными. Анализ структуры ФБП обнаружил, что торсионные углы между двумя звеньями пиридина и между метиленовой группой и пиридином определяют конформационное пространство молекулы. Представленная кристаллическая структура вместе с расчетами методом ФП позволяют судить о структуре фосфор-виологенных дендримеров.

**Ключевые слова:** виологены, функционал плотности, рентгеновские лучи.

Виологены (4,4-бипиридиниум ионы) – это хорошо известные электроактивные соединения, которые претерпевают два последовательных обратимых процесса потери одного электрона и показывают особенные спектральные черты в дикатионной и радикал катионной формах [1]. Более того, известно, что виологены образуют сильные донорно-акцепторные комплексы с электроно-донорными соединениями [1]. Описано образование комплексов типа гость-хозяин и электрохимические свойства дендримеров, содержащих виологенные звенья [2]. Описан синтез и некоторые биологические свойства дендримеров, содержащих фосфорные связки и виологенные звенья [3]. Показано, что их поведение зависит от размера молекул и молекулярного веса, числа виологенных звеньев и природы концевых групп [3]. Недавно были синтезированы «молекулярные звезды», содержащие фосфорные и виологенные звенья [3].

В данной работе квантово-химические расчеты используются для характеристики модельного соединения виологена 1-(4-формилбензил)-4,4'-бипиридиниум (ФБП), которое представляет собой звенья соответствующих фосфор-виологенных дендримеров и «молекулярных звезд». Важно выявить, какую роль играют заряды на атомах виологена в модификации структуры молекул. Наша цель состояла в том, чтобы скомбинировать экспериментальные результаты с квантово-химическими расчетами методом функционала плотности (ФП) для определения структуры виологена. Путем полной оптимизации нам удалось найти конформер, соответствующий локальному минимуму потенциальной энергии молекулы, и его ИК спектр, используя технику ФП. Мы получили структурные параметры молекулы виологена и сопоставили их с экспериментальными значениями. Итак, основная цель данной работы состояла в том, чтобы охарактеризовать конформационную структуру молекулы виологена на основе ее изучения методом ФП. Полученные результаты дают вклад в понимание структуры, динамики и свойств дендримеров.

Синтез и основные характеристики молекулы ФБП описаны ранее [4]. Виологены (биспиридины) являются дикационными мономерами, а в качестве контранионов выступают обычно  $PF_6^-$  (рис. 1).

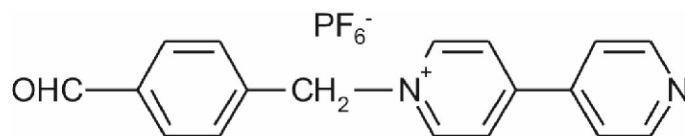


Рис. 1. Структура молекулы ФБП

Расчет геометрии молекулы ФБП выполнен с использованием градиентно-коррелированной теории с обменно-коррелированным функционалом плотности PBE [4]. Этот функционал был выбран потому, что он удовлетворяет точным соотношениям для обменно-корреляционной дырки и не содержит подгоночных параметров. Использован трехэкспоненциальный базис с двумя поляризационными функциями (TZ2P) [4]. Данный базис был выбран для того, чтобы получить оптимальное соотношение между аккуратностью и временем вычислений [5]. Его особенность состоит в том, что один набор экспонент используется для всех величин углового момента атомов [5].

Программа Природа использовалась для выполнения расчетов методом ФП [5]. Все стационарные точки характеризовались как минимумы путем анализа матриц Гесса.

Молекулярная структура ФБП определена методом дифракции рентгеновских лучей. Несмотря на то, что сравнение между структурами в газовой и конденсированной фазах не является очень строгим, наблюдается разумное согласие между теоретическим расчетом и экспериментальными данными по дифракции рентгеновских лучей для кристаллической фазы ФБП (табл.).

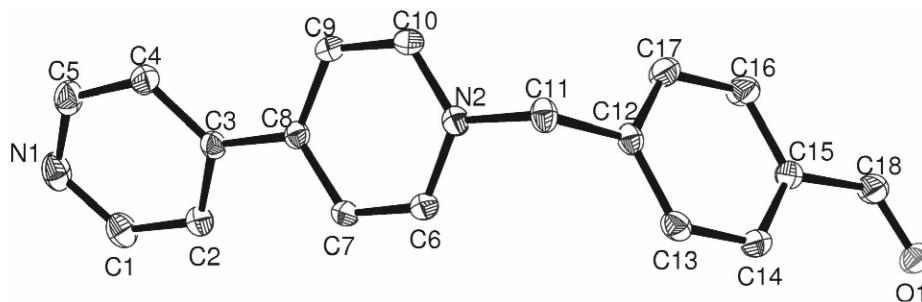


Рис. 2. Оптимальная геометрия для ФБП

В результате полной оптимизации получается конформация молекулы ФБП, показанная на рис. 2. Рассчитанные значения длин связей и валентных углов согласуются с экспериментальными данными, полученными рентгеноструктурным методом (табл.).

Из расчетов методом ФП следует, что бензольное и пиридиновое кольца плоские, поэтому конформация молекулы ФБП определяется двугранными углами  $\tau_1 - C(2)-C(3)-C(8)-C(9)$ ,  $\tau_2 - C(6)-N(2)-C(11)-C(12)$  and  $\tau_3 - N(2)-C(11)-C(12)-C(13)$ . Эти три двугранных угла расположены между двумя пиридиновыми кольцами ( $\tau_1$ ), метиленовой группой и пиридином ( $\tau_2$ ), метиленовой и бензальдегидной группами ( $\tau_3$ ). Полная оптимизация дает конформер молекулы ФБП с двугранными углами  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  и  $\tau_3$ , равными:  $149,2^\circ$ ,  $45,1^\circ$  и  $111,8^\circ$ . Соответствующие экспериментальные двугранные углы равны  $158,9^\circ$ ,  $72,6^\circ$  и  $105,8^\circ$ . Наиболее стабильная теоретическая конформация молекулы ФБП слегка отличается от экспериментальных данных для

кристаллической фазы. Итак, конформационное пространство, доступное для молекулы ФБП, определяется двугранными углами  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  и  $\tau_3$ . Кривые зависимости потенциальной энергии молекулы от этих углов представлены на рис. 3-5. График зависимости потенциальной энергии от двугранного угла  $\tau_1$  имеет два минимума, разделенные потенциальным барьером высотой 3,6 Ккал/моль (рис. 3).

Таблица

Экспериментальные и рассчитанные длины связей (Å) и валентные углы (°) молекулы ФБП

	Эксп.	Расч.		Эксп.	Расч.
Длины связей					
C(1)–N(1)	1,331	1,343	C(10)–N(2)	1,344	1,360
C(1)–C(2)	1,380	1,399	C(11)–N(2)	1,488	1,510
C(2)–C(3)	1,392	1,408	C(11)–C(12)	1,514	1,510
C(3)–C(4)	1,393	1,408	C(12)–C(13)	1,385	1,410
C(3)–C(8)	1,485	1,474	C(12)–C(17)	1,389	1,404
C(4)–C(5)	1,388	1,398	C(13)–C(14)	1,386	1,392
C(5)–N(1)	1,329	1,343	C(14)–C(15)	1,386	1,407
C(6)–N(2)	1,347	1,359	C(15)–C(16)	1,389	1,402
C(6)–C(7)	1,370	1,384	C(15)–C(18)	1,481	1,496
C(7)–C(8)	1,386	1,412	C(16)–C(17)	1,378	1,399
C(8)–C(9)	1,389	1,413	C(18)–O(1)	1,199	1,217
C(9)–C(10)	1,367	1,383			
Валентные углы					
N(1)–C(1)–C(2)	123,7	123,6	C(13)–C(12)–C(17)	119,4	119,9
C(1)–C(2)–C(3)	119,5	118,9	C(13)–C(12)–C(11)	120,5	120,1
C(2)–C(3)–C(4)	123,7	117,7	C(17)–C(12)–C(11)	120,0	120,0
C(2)–C(3)–C(8)	120,7	121,1	C(12)–C(13)–C(14)	120,6	120,1
C(4)–C(3)–C(8)	121,8	121,1	C(13)–C(14)–C(15)	119,7	119,9
C(5)–C(4)–C(3)	118,4	118,8	C(14)–C(15)–C(16)	119,7	120,1
N(1)–C(5)–C(4)	124,5	123,6	C(14)–C(15)–C(18)	121,4	119,9
N(2)–C(6)–C(7)	120,4	121,1	C(16)–C(15)–C(18)	118,9	120,0
C(6)–C(7)–C(8)	120,6	120,5	C(17)–C(16)–C(15)	120,4	120,0
C(7)–C(8)–C(9)	117,5	116,7	C(16)–C(17)–C(12)	120,1	119,9
C(7)–C(8)–C(3)	120,0	121,6	O(1)–C(18)–C(15)	125,6	123,5
C(9)–C(8)–C(3)	122,5	121,6	C(5)–N(1)–C(1)	116,5	117,5
C(10)–C(9)–C(8)	120,4	120,7	C(10)–N(2)–C(6)	120,4	120,0
N(2)–C(10)–C(9)	120,7	121,0	C(10)–N(2)–C(11)	121,0	119,9
N(2)–C(11)–C(12)	112,5	113,0	C(6)–N(2)–C(11)	120,4	120,0

Второй конформер с двугранным углом  $\tau_1$ , равным  $30^\circ$ , имеет более высокую энергию (0,3 Ккал/моль).

График зависимости потенциальной энергии от двугранного угла  $\tau_2$  имеет один минимум для  $45,1^\circ$ , которому соответствует экспериментальное значение  $72,6^\circ$  (рис. 4). Кривая зависимости потенциальной энергии от двугранного угла  $\tau_3$  имеет довольно пологую яму с минимумом для  $111,8^\circ$  (рис. 5), которому соответствует экспериментальное значение  $105,8^\circ$ .

Рассчитанные длины связей (в Å) C(1)–N(1) (1,343), C(3)–C(8) (1,474), C(11)–N(2) (1,510), в молекуле ФБП хорошо согласуются с экспериментальными величинами 1,331, 1,485, 1,488. Теоретические валентные углы (в градусах) C(2)–C(3)–C(8) (121,1), C(7)–C(8)–C(3) (121,6), C(6)–N(2)–C(11) (120,0), N(2)–C(11)–C(12) (113,0) также находятся в близком согласии с экспериментальными величинами 120,7, 120,0, 120,4, 112,5.

Форма молекул ФБП может быть охарактеризована отношениями  $I_1/I_3$  и  $I_2/I_3$  главных значений тензора момента инерции. Их величины 0,13 и 0,95 соответствуют дископодобной анизотропной форме молекул.

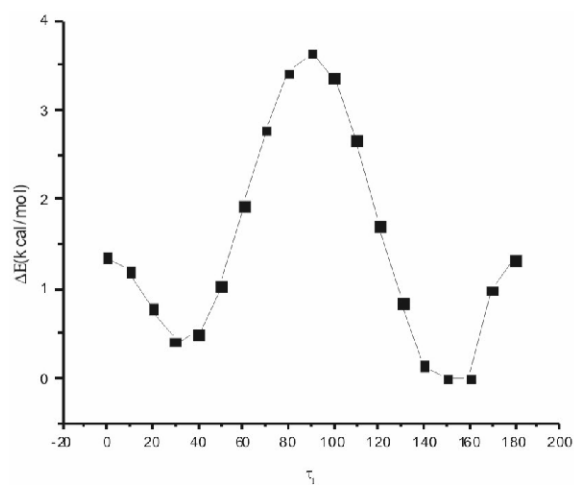


Рис. 3. Изменение энергии в зависимости от двугранного угла  $\tau_1$

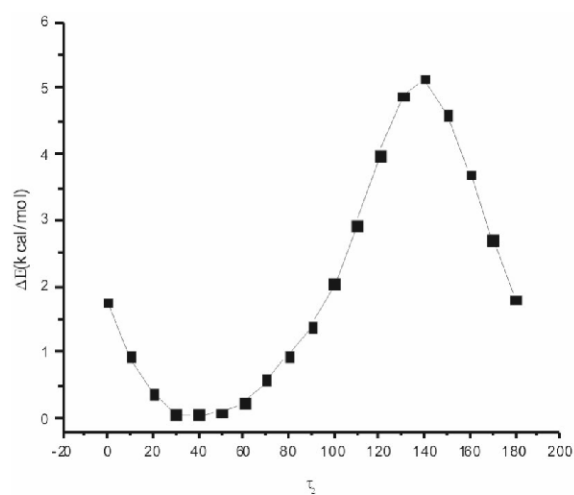


Рис. 4. Изменение энергии в зависимости от двугранного угла  $\tau_2$

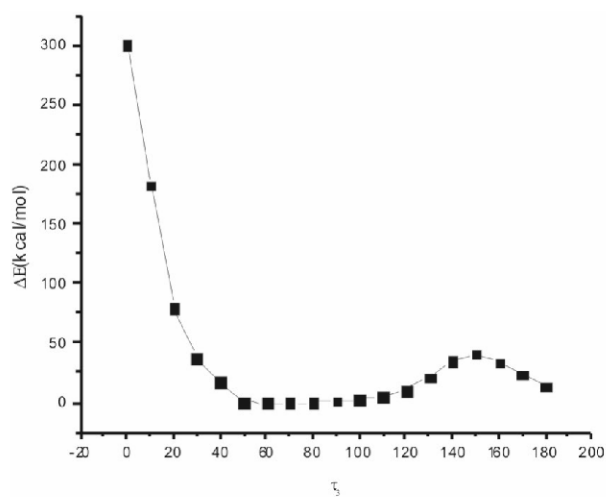


Рис. 5. Изменение энергии в зависимости от двугранного угла  $\tau_3$

Для того чтобы оценить взаимодействия между виологенами и различными активными веществами, такими как лекарства, пестициды, парфюмерные вещества, мы рассчитали пространственное распределение электронной плотности для ядра и концевых групп. Из наших расчетов следует, что изученная молекула ФБП включает полярные C–N связи с зарядами на атомах Хиршфильда (в атомных единицах) на атомах N(1) (-0,12), N(2) (0,06). Молекула ФБП содержит полярные связи C=O с зарядами на атомах O(1) (-0,19) и C(18) (0,12). Другие атомы молекулы ФБП имеют заряды меньше, чем 0,1.

Дипольные моменты могут быть использованы для характеристики структуры молекул. Рассчитанный в газовой фазе дипольный момент молекулы ФБП равен 6,64 Д. Итак, молекула ФБП имеет заметный дипольный момент, который может быть приписан катионной форме ее существования.

Липофильность является очень важным молекулярным дескриптором, который коррелирует с биологической активностью химических соединений. Логарифм коэффициента участия ( $\log P$ ) характеризует растворимость в воде. Липофильность может быть оценена с помощью  $\log P$ , который показывает распределение между неполярными и полярными связями. В данной работе мы рассчитали  $\log P$  для молекулы ФБП и получили величину -3,92. Учет контранионов  $\text{PF}_6^-$  приводит к величине -2,27. Итак, молекула ФБП имеет отрицательную величину  $\log P$  и является гидрофобной. Гидрофобность ФБП определяет геометрию и форму молекулы в воде.

ИК спектр был рассчитан для наиболее стабильной конформации молекулы ФБП (рис. 6). Квантово-химические расчеты могут быть использованы для интерпретации спектров дендримеров. Отнесение полос выполнено на основе рассчитанного распределения потенциальной энергии (РПЭ).

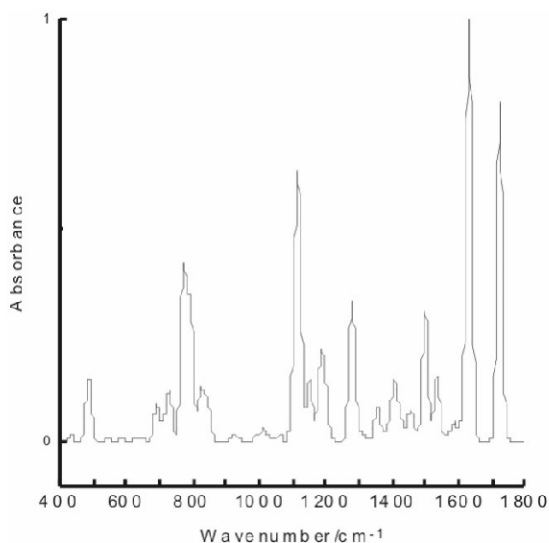


Рис. 6. Теоретический ИК спектр ФБП

Сильная полоса  $1722\text{ см}^{-1}$  в ИК спектре молекулы ФБП обусловлена валентными колебаниями C=O групп. Сильные полосы  $1630$ ,  $1536$  и  $1498\text{ см}^{-1}$  в ИК спектре молекулы ФБП относятся к  $\text{C}\text{C}_{\text{ar}}$  растяжению и CCH деформационным колебаниям ароматического кольца. Довольно слабая полоса  $1454\text{ см}^{-1}$  в ИК спектре молекулы ФБП связана с  $\text{CH}_2$  деформационными колебаниями. Слабая полоса  $1413\text{ см}^{-1}$  в ИК спектре отнесена к  $\text{C}\text{C}_{\text{ar}}$  растяжению и CCH деформациям. Слабая полоса  $1355\text{ см}^{-1}$  в ИК спектре ФБП связана с антисимметричными деформационными колебаниями  $\text{CH}_3$  групп.

Очень сильные и сложные полосы в ИК спектре ФБП  $1189$ ,  $1152$  и  $1116\text{ см}^{-1}$  относятся к C–C растяжению и CCH деформации. Сильная полоса  $771\text{ см}^{-1}$  в ИК

спектре ФБП отнесена к C–N валентным колебаниям. Полоса средней интенсивности  $795\text{ см}^{-1}$  в ИК спектре ФБП относится к внеплоским колебаниям связей СН. Полоса  $692\text{ см}^{-1}$  в ИК спектре ФБП включает вклад от ССС, ССН и ОСС деформаций. Полоса  $486\text{ см}^{-1}$  в ИК спектре относится к ССС деформации.

Таким образом, конформационный анализ молекулы ФБП, представляющей структурную единицу виологенных дендримеров, обнаружил высокую гибкость молекулы относительно трех двугранных углов, которые определяют форму дендримера.

### Список литературы

1. Sliwa W., Bachowska B., Girek T., Viologens as component of supra-molecular structures. *Curr. Org. Chem.*, 2007, V. 11. – P. 497-513.
2. Marchioni F., Venturi M., Credi A., Balzani V., Belohradsky M., Elizarov A.M., Tseng H.R., Stoddart J.F., Polyvalent scaffolds. Counting the number of seats available for eosin guest molecules in viologen-based host dendrimers. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, V 126, № 2. – P. 568-573.
3. Katir N., Majoral J.P., Kadib A.E., Caminade A.M., Bousmina M., Molecular and macromolecular engineering with viologens as building blocks: rational design of phosphorus-viologen dendritic structures. *Eur. J. Org. Chem.*, 2012, V 604, № 2. – P. 269-273.
4. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical Review Letters*, 1996, № 18. – P. 3865-3868.
5. Laikov D.N., Ustynyuk Yu.A., PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2005, № 3. – P. 820-826.

Furer V.L. – doctor of chemical sciences, professor

E-mail: [furer@kgasu.ru](mailto:furer@kgasu.ru)

Panteleeva T.A. – candidate of mathematical sciences, associate professor

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

### Geometric structure of 1-(4-formylbenzyl)-4,4'-bipyridinium

#### Resume

The structural optimization and normal mode analysis were performed for molecule of 1-(4-formylbenzyl)-4,4'-bipyridinium (FBP) on the basis of the density functional theory (DFT). The calculated geometrical parameters and harmonic vibrational frequencies are predicted in a good agreement with the experimental data. IR spectrum of FBP was interpreted by means of potential energy distribution. Conformational analysis of FBP molecule which represents the structural unit of viologen dendrimers based on X-ray data and quantum-chemical calculations by DFT method, revealed high flexibility of molecule relatively three dihedral angles that define the form of molecule. The theoretical dihedral angle between the two pyridine moieties of FBP  $31,0^\circ$  is in good agreement with experimental value  $23,3^\circ$ . The theoretical dihedral angle between the methylene and the pyridine is equal to  $92,3^\circ$  and is higher than the experimental value  $53,8^\circ$ . The calculated dihedral angle between the methylene and the phenyl group  $77,4^\circ$  is in good consent with experiment  $62,1^\circ$ . The optimization of isolated FBP molecule without counter ions does not lead to significant changes of dihedral angles, thus the molecular conformation does not depend from interactions with counter ions.

**Keywords:** viologen-phosphorus dendrimers, IR spectra, density functional theory.