

УДК 535.33

Фурер В.Л. – доктор химических наук, профессор

E-mail: furer@kgasu.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

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

Изучение структуры фосфорсодержащего дендрона с азидной функциональной группой

Аннотация

Оптимизация структуры и анализ нормальных колебаний выполнены для первого поколения фосфорсодержащего дендрона G_1 , построенного из тиофосфорильного ядра, с концевыми P–Cl группами и азидной функциональной группой. Структурная оптимизация выполнена для G_1 квантово-химическим методом функционала плотности (ФП). Рассчитанные геометрические параметры и гармонические частоты колебаний предсказаны в хорошем согласии с экспериментальными данными. Обнаружено, что повторяющиеся звенья G_1 содержат плоские фрагменты $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{P}<$. Глобальные и локальные реактивные дескрипторы использованы для характеристики функции ядра и концевых групп.

Ключевые слова: фосфорсодержащий дендрон, функционал плотности, азиды.

Архитектуры дендритного типа часто встречаются в биологическом мире в виде ветвей и корней растений [1-3]. Дендримеры представляют собой уменьшенные искусственные модели этих естественных дендритных архитектур [4]. Три структурные компоненты дендримеров, а именно: внутреннее ядро, повторяющиеся разветвленные ветви радиально присоединенные к ядру, и функциональные концевые группы могут изменяться в нужном направлении. Дендроны обладают одной реакционно-способной функциональной группой на уровне ядра [5]. Прививка дендронов к дендримерам позволяет увеличить число концевых групп дендримера [6].

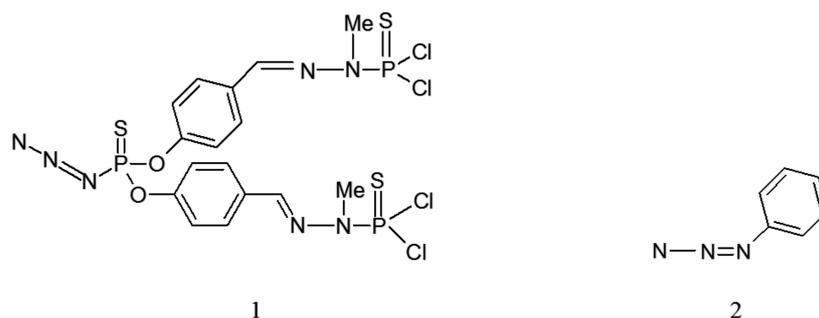
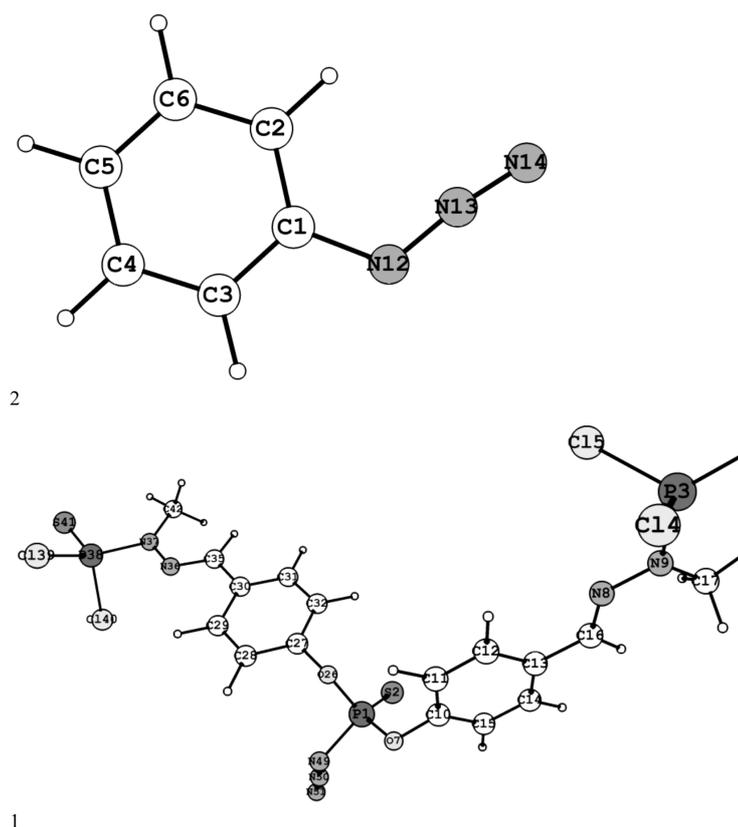
Органические азиды используются в химии, биологии, медицине и материаловедении [7]. Азидная группа, присоединенная к фосфору, отличается по реакционной способности от органических азидов. Несколько фосфорных азидов использовались для синтеза различных типов дендримеров, дендронов и разветвленных полимеров [8].

В данной работе квантово-химические расчеты используются для характеристики фосфорсодержащего дендрона первого поколения G_1 , состоящего из тиофосфорильного ядра, имеющего азидную группу на уровне ядра и 4 атома хлора на поверхности. Наша цель состояла в том, чтобы скомбинировать экспериментальные результаты с квантово-химическими расчетами методом функционала плотности (ФП) для определения структуры молекулы G_1 . Мы получили структурные параметры молекулы G_1 и сопоставили их с экспериментальными значениями.

Синтез и основные характеристики изученного дендрона описаны ранее. Молекула G_1 содержит тиофосфорильное ядро $\text{S}=\text{P}(-\text{O}-)_3$, бифункциональные повторяющиеся звенья $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{P}(\text{S})<$, атомы Cl в качестве концевых групп, и $\text{N}=\text{N}-\text{N}$ звено, присоединенное к атому фосфора (рис. 1). Арилазид (А) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ был также изучен.

Расчет геометрии молекулы G_1 выполнен с использованием градиентно-коррелированной теории с обменно-коррелированным функционалом плотности РВЕ. Использован трехэкспоненциальный базис с двумя поляризационными функциями (TZ2P). Программа Природа использовалась для выполнения расчетов методом ФП. Все стационарные точки характеризовались как минимумы путем анализа матриц Гессеана.

Молекула изученного дендрона G_1 имеет множество конформационных минимумов, в которых гетероатомы расположены как можно дальше друг от друга (рис. 2).

Рис. 1. Структура дендрона G_1 (1) и арилазида А (2)Рис. 2. Оптимальная геометрия и нумерация атомов для дендрона G_1 (1) и арилазида А (2)

Повторяющиеся звенья $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{P}(\text{S})<$ принимают плоскую конформацию в каждой структуре.

Структура молекулы G_1 определяется двугранными углами $\text{S}(2)-\text{P}(1)-\text{O}(7)-\text{C}(10)$, $\text{P}(1)-\text{O}(7)-\text{C}(10)-\text{C}(11)$ и $\text{S}(2)-\text{P}(1)-\text{N}(49)-\text{N}(50)$, которые определяют ориентацию повторяющихся звеньев и функции ядра. Полная оптимизация дает наиболее стабильную конформацию G_1 с $\text{S}(2)-\text{P}(1)-\text{O}(7)-\text{C}(10)$, $\text{S}(2)-\text{P}(1)-\text{O}(26)-\text{C}(27)$ и $\text{S}(2)-\text{P}(1)-\text{N}(49)-\text{N}(50)$ двугранными углами ($^\circ$) 51,8, 47,0, и 7,9, и двугранными углами $\text{P}(1)-\text{O}(7)-\text{C}(10)-\text{C}(11)$, $\text{P}(1)-\text{O}(26)-\text{C}(27)-\text{C}(28)$ и $\text{P}(1)-\text{N}(49)-\text{N}(50)-\text{N}(51)$, 90,4, 97,2, и -174,8, соответственно в качественном согласии с экспериментом 48,8, 38,8, 8,7, 82,3, 118,4, -176,9 (Таблица). Рассчитанные длины связей (Å) 1,921 ($\text{P}(1)-\text{S}(2)$), 1,638 ($\text{P}(1)-\text{O}(7)$), 1,728 ($\text{P}(1)-\text{N}(49)$), 1,234 ($\text{N}(49)-\text{N}(50)$), 1,138 ($\text{N}(50)-\text{N}(51)$), 1,716 ($\text{P}(3)-\text{N}(9)$), 1,922 ($\text{P}(3)-\text{S}(6)$), 2,076 ($\text{P}(3)-\text{Cl}(4)$) хорошо согласуются с экспериментальными величинами 1,933, 1,601, 1,690, 1,242, 1,119, 1,654, 1,898 и 2,006, соответственно. Теоретические валентные углы ($^\circ$) 120,1 ($\text{S}(2)-\text{P}(1)-\text{O}(7)$), 117,9 ($\text{S}(2)-\text{P}(1)-\text{N}(49)$), 98,1 ($\text{O}(7)-\text{P}(1)-\text{O}(26)$), 96,9 ($\text{O}(7)-\text{P}(1)-\text{N}(49)$), 120,7 ($\text{P}(1)-\text{O}(7)-\text{C}(10)$), 119,0 ($\text{P}(1)-\text{N}(49)-\text{N}(50)$), 174,7 ($\text{N}(49)-\text{N}(50)-\text{N}(51)$) также находятся в

близком согласии с экспериментальными величинами 113,9, 116,3, 97,9, 102,8, 122,5, 117,2 и 173,7, соответственно.

Таблица

Экспериментальные и рассчитанные длины связей (Å) и валентные углы (°) молекулы G_1

	Эксп.	Расч.		Эксп.	Расч.
Длины связей					
P(1)–S(2)	1,933	1,921	P(3)–N(9)	1,654	1,716
P(1)–O(7)	1,601	1,638	P(3)–S(6)	1,898	1,922
P(1)–O(26)	1,614	1,646	P(3)–Cl(4)	2,006	2,076
P(1)–N(49)	1,690	1,728	P(3)–Cl(5)	2,016	2,077
N(8)–N(9)	1,390	1,356	N(9)–C(17)	1,455	1,463
N(8)–C(16)	1,282	1,290	C(13)–C(16)	1,461	1,463
C(10)–C(11)	1,359	1,398	N(49)–N(50)	1,242	1,234
C(10)–O(7)	1,411	1,404	N(50)–N(51)	1,119	1,138
Валентные углы					
S(2)–P(1)–O(7)	113,9	120,1	S(6)–P(3)–N(9)	115,6	115,7
S(2)–P(1)–O(26)	122,7	118,8	S(6)–P(3)–Cl(4)	114,8	115,9
S(2)–P(1)–N(49)	116,3	117,9	S(6)–P(3)–Cl(5)	114,3	115,9
P(1)–O(7)–C(10)	122,5	120,7	O(7)–C(10)–C(11)	117,9	119,4
N(8)–C(16)–C(13)	122,5	120,7	O(7)–P(1)–N(49)	102,8	99,2
N(9)–N(8)–C(16)	116,7	120,0	P(1)–N(49)–N(50)	117,2	119,0
N(8)–N(9)–P(3)	114,7	114,5	P(1)–O(26)–C(27)	120,9	121,6
O(7)–P(1)–O(26)	97,9	98,1	N(49)–N(50)–N(51)	173,7	174,7
Двугранные углы					
S(2)–P(1)–O(7)–C(10)	48,8	51,8	P(1)–N(49)–N(50)–N(51)	176,9	174,8
S(2)–P(1)–O(26)–C(27)	38,8	47,0	N(8)–C(16)–C(13)–C(14)	176,1	179,9
S(2)–P(1)–N(49)–N(50)	8,7	7,9	N(9)–N(8)–C(16)–C(13)	178,2	179,9
P(1)–O(7)–C(10)–C(11)	82,3	90,4	P(3)–N(9)–N(8)–C(16)	179,9	179,7
P(1)–O(26)–C(27)–C(28)	118,4	97,2	S(6)–P(3)–N(9)–N(8)	179,9	179,9

Несмотря на то, что сравнение структур в газовой фазе и конденсированной фазе не является строгим, мы можем наблюдать разумное качественное согласие между теоретическими расчетами и экспериментальными данными по дифракции рентгеновских лучей для кристаллической фазы G_1 . Итак, экспериментальные и теоретические данные показывают, что расстояние между концевыми $P=S$ группами молекулы G_1 (17 Å) очень велико и стерические трудности не препятствуют построению дендримеров даже для высоких поколений, а концевые группы и функциональная группа ядра легко доступны для дальнейших реакций.

Связка $S=P-N=N-N$ молекулы G_1 особенно интересна для дальнейших реакций дендримеров [3]. Связь между атомами фосфора и азота описывается в терминах σ связывания и дополнительного π связывания возникающего из-за перекрытия $3d$ орбиталей фосфора с p орбиталями азота. Длина связи P(3)–N(9) 1,654 Å в повторяющемся звене G_1 короче так называемой одинарной P–N связи 1,77 Å. В связке $S=P-N=N-N$ длина связи P(1)–N(49) 1,690 Å немного больше, чем у P(3)–N(9). Длины связей в азидной группе меняются от 1,242 Å N(49)–N(50) (типичная N=N связь) и 1,119 Å N(50)–N(51) (типичная N≡N связь). Валентный угол N(49)–N(50)–N(51) 173,7° показывает, что реализуется почти линейная конфигурация и sp-гибридизация атомных орбиталей N(50). Величины двугранных углов: S(2)–P(1)–N(49)–N(50) = 8,7° и P(1)–N(49)–N(50)–N(51) = 176,9° показывают, что атомы S(2) и N(50) находятся в син-положении, тогда как атомы P(1) и N(51) занимают анти-положение.

Форма молекул G_1 может быть охарактеризована отношениями I_1/I_3 и I_2/I_3 главных значений тензора момента инерции. Отличие этих величин от 1 характеризует отклонение формы молекулы от сферы. Для изученной молекулы рассчитанные величины отношений I_1/I_3 и I_2/I_3 главных значений тензора момента инерции равны 0,16 и 0,88. Итак, молекулы изученного дендрона первого поколения имеют асимметричную форму.

Для того, чтобы оценить взаимодействия между дендримерами 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 G_1 включает полярные связи C–N связи P=S в ядре и повторяющихся звеньях с естественными зарядами на атомах (в атомных единицах) на атомах P1 (1,888), S2 (-0,530), P3 (1,281), S4 (-0,235), S6 (-0,440), O7 (-0,800), N8 (-0,270), N9 (-0,583). Заряд на атоме P1 имеет наибольшую величину 1,888 среди всех атомов присутствующих в молекуле G_1 . Итак, электрические свойства связи P(1)–S(2) отличаются от свойств связи P(3)–S(6) из-за влияния заместителей. Атомы азота азидной функциональной группы в молекуле G_1 имеют заряды N49 (-0,662), N50 (0,264), и N51 (0,006) соответственно. В арилизиде азидная группа имеет заряды на атомах N12 (-0,326), N13 (0,237) и N14 (-0,051) соответственно. Заряды на атомах в молекулах используются для описания процессов переноса зарядов в химических реакциях. Из наших данных мы видим, что распределение зарядов в группе N_3 –P отличается от распределения зарядов в группе N_3 –C.

Таким образом, изучена микроструктура фосфорсодержащего дендрона первого поколения с PCl концевыми и азидной функциональной группами.

Список библиографических ссылок

1. Caminade A.M., Laurent R., Ouali A., Majoral J.P. Poly (phosphorhydrazone) metallo dendrimers. A review//Inorg. Chim. Acta, 2014, V. 409, № 1. – P. 68-88.
2. Caminade A.M., Turrin C.O., Majoral J.P. Biological properties of water-soluble phosphorhydrazone dendrimers//Brazilian J. Pharm. Sci., 2013, V. 49, № 1. – P. 33-44.
3. Caminade A.M., Laurent R., Zablocka M., Majoral J.P. Organophosphorus chemistry for the synthesis of dendrimers // Molecules, 2012, № 17. – P. 13605-13621.
4. Caminade A.M., Laurent R., Delavaux-Nicot B., Majoral J.P. «Janus» dendrimers: synthesis and properties // New J. Chem., 2012, V. 36, № 2. – P. 217-226.
5. Caminade A.M., Hameau A., Turrin C.O., Ianchuk M., Delavaux-Nicot B., Majoral J.P. Fluorescent phosphorus dendrimers and their role in supramolecular interactions // Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 2011, V. 186. – P. 860-868.
6. Caminade A.M., Turrin C.O., Majoral J.P. Biological properties of phosphorus dendrimers // New J. Chem., 2010, V. 34, № 8. – P. 1512-1524.
7. Caminade A.M., Laurent R., Turrin C.O., Rebout C., Delavaux-Nicot B., Ouali A., Zablocka M., Majoral J.P. Phosphorus dendrimers as viewed by ^{31}P NMR spectroscopy // C.R. Chimie, 2010, V. 13. – P. 1006-1027.
8. Caminade A.M., Majoral J.P. Positively charged phosphorus dendrimers. An overview of their properties // New J. Chem., 2013, V. 37, № 11. – P. 3358-3373.

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

E-mail: furer@kgasu.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

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

Structure of phosphoruscontaining dendron with azide functional group

Resume

The structure of the first generation phosphoruscontaining dendron G_1 build from thiophosphoryl core with terminal P–Cl groups and azide functional group have been studied. The experimental X-ray data of G_1 were used in molecular modeling studies. The structural optimization and normal mode analysis were performed for G_1 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. It was found that the

repeated branching units of G_1 contain planar $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{P}<$ fragments. DFT results for the structure of are in good agreement with recent X-ray diffraction measurements. Natural bond orbital (NBO) analysis has been applied to comparative study of charge delocalization. Our study reveals why azide group linked to phosphorus has a different reactivity when compared to organic azides.

Keywords: phosphorus-containing dendron, azides, density functional theory.

Reference list

1. Caminade A.M., Laurent R., Ouali A., Majoral J.P. Poly (phosphorhydrazone) metallodendrimers. A review // *Inorg. Chim. Acta*, 2014, V. 409, № 1. – P. 68-88.
2. Caminade A.M., Turrin C.O., Majoral J.P. Biological properties of water-soluble phosphorhydrazone dendrimers // *Brazilian J. Pharm. Sci.*, 2013, V. 49, № 1. – P. 33-44.
3. Caminade A.M., Laurent R., Zablocka M., Majoral J.P. Organophosphorus chemistry for the synthesis of dendrimers // *Molecules*, 2012, № 17. – P. 13605-13621.
4. Caminade A.M., Laurent R., Delavaux-Nicot B., Majoral J.P. «Janus» dendrimers: synthesis and properties // *New J. Chem.*, 2012, V. 36, № 2. – P. 217-226.
5. Caminade A.M., Hameau A., Turrin C.O., Ianchuk M., Delavaux-Nicot B., Majoral J.P. Fluorescent phosphorus dendrimers and their role in supramolecular interactions // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 2011, V. 186. – P. 860-868.
6. Caminade A.M., Turrin C.O., Majoral J.P. Biological properties of phosphorus dendrimers // *New J. Chem.*, 2010, V. 34, № 8. – P. 1512-1524.
7. Caminade A.M., Laurent R., Turrin C.O., Rebut C., Delavaux-Nicot B., Ouali A., Zablocka M., Majoral J.P. Phosphorus dendrimers as viewed by ^{31}P NMR spectroscopy // *C.R. Chimie*, 2010, V. 13. – P. 1006-1027.
8. Caminade A.M., Majoral J.P. Positively charged phosphorus dendrimers. An overview of their properties // *New J. Chem.*, 2013, V. 37, № 11. – P. 3358-3373.