

УДК 535.33

**Фурер В.Л.** – доктор химических наук, профессор

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

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

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

### **Сравнительное изучение структуры фосфорсодержащих дендронов с винильной и азидной функциональными группами**

#### **Аннотация**

Оптимизация структуры и анализ нормальных колебаний выполнены для первого поколения фосфорсодержащих дендронов, построенных из тиофосфорильного ядра, с концевыми P–Cl группами, винильной ( $G_1$ ) и азидной ( $G_2$ ) функциональными группами на уровне ядра. Структурная оптимизация выполнена для  $G_1$  и  $G_2$  квантово-химическим методом функционала плотности (ФП). Рассчитанные геометрические параметры и гармонические частоты колебаний предсказаны в хорошем согласии с экспериментальными данными. Обнаружено, что повторяющиеся звенья  $G_1$  и  $G_2$  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. Изученные образцы могут быть использованы для создания электрохромных покрытий оконных стекол.

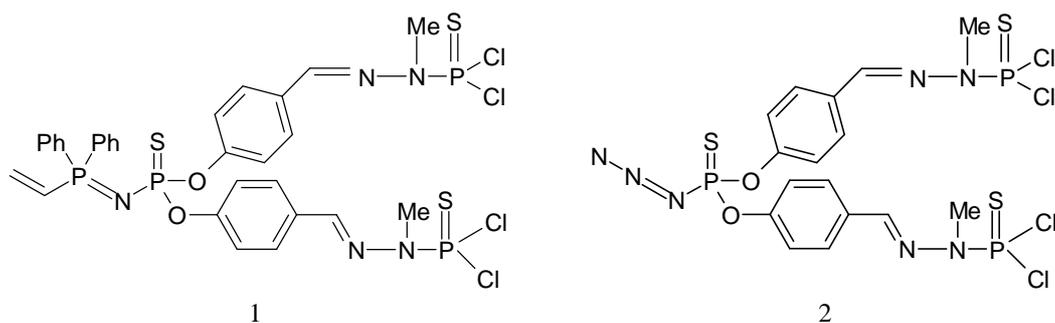
**Ключевые слова:** фосфорсодержащий дендрон, функционал плотности, азиды.

Макромолекулы дендримеров представляют собой сильно разветвленные соединения, имеющие строго определенные трехмерные размеры, топологию и функциональность [1-3]. Три структурные компоненты дендримеров, а, именно, внутреннее ядро, повторяющиеся звенья, присоединенные к ядру, и функциональные концевые группы, присоединенные к внешним ветвям, могут варьироваться по желанию. Дендроны обладают функциональными группами на поверхности и еще одной реакционно-способной функциональной группой на уровне ядра [4]. Прививка дендронов к дендримерам позволяет увеличивать число концевых групп дендримера за один шаг [1]. Анализ химического разнообразия функциональных групп, расположенных в ядре, их реакционной способности и совместимости с функциональными группами, расположенными на поверхности, остается интересной проблемой [5]. Использование дивергентных стратегий является плодотворным приближением для синтеза фосфорсодержащих дендронов [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].

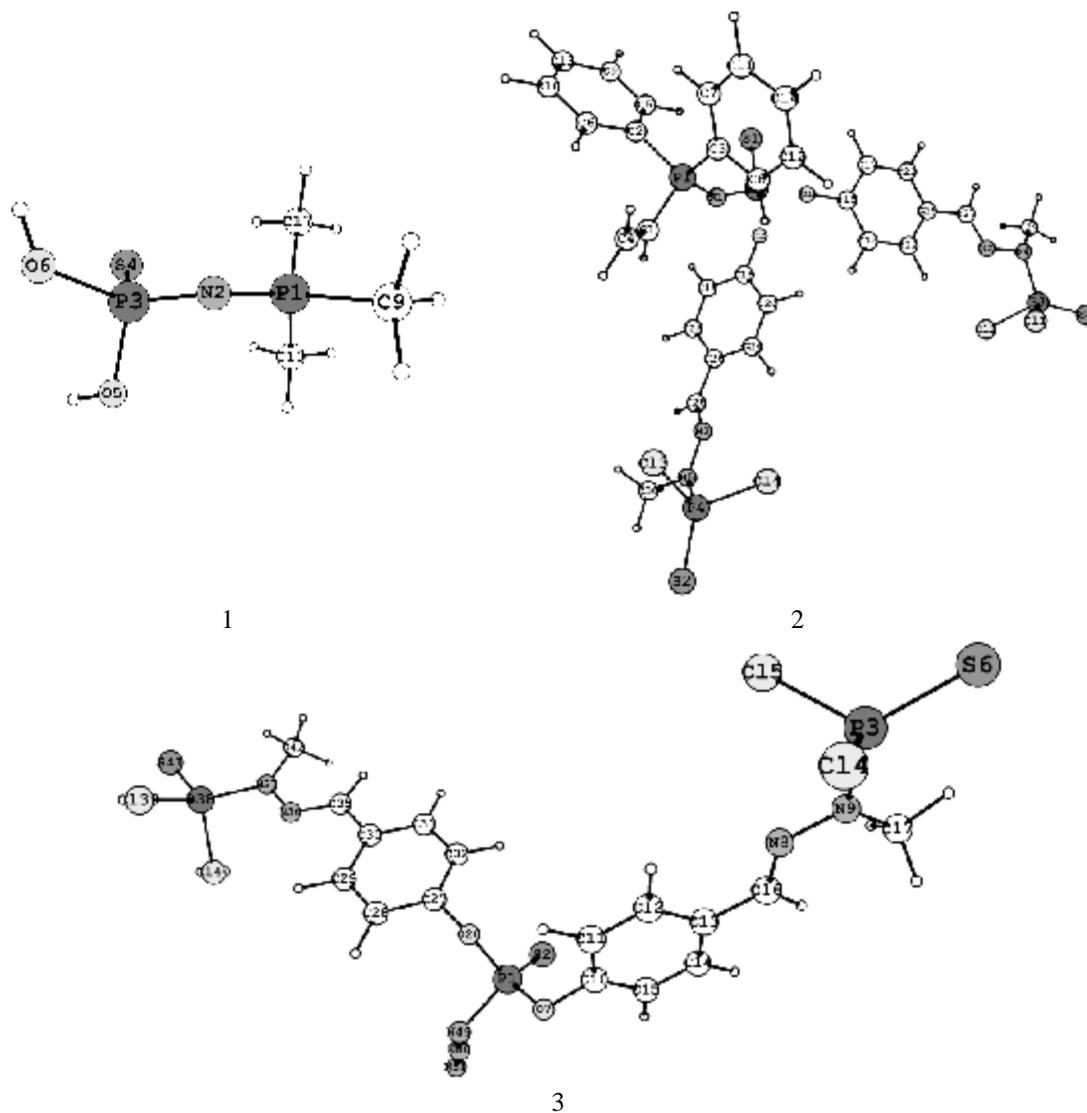
В данной работе квантово-химические расчеты используются для характеристики фосфорсодержащего дендронов первого поколения  $G_1$  и  $G_2$ , состоящих из тиофосфорильного ядра, имеющих винильную и азидную группы на уровне ядра и 4 атома хлора на поверхности. Наша цель состояла в том, чтобы скомбинировать экспериментальные результаты с квантово-химическими расчетами методом функционала плотности (ФП) для определения структуры молекул  $G_1$  и  $G_2$ . Мы получили структурные параметры молекул  $G_1$  и  $G_2$  и сопоставили их с экспериментальными значениями.

Синтез и основные характеристики изученных дендронов описаны ранее. Молекула  $G_2$  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). Соответственно дендрон  $G_1$  вместо азидной группы имеет винильную группу  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{P}(\text{Ph}_2)=\text{N}-$ , присоединенную к атому фосфора. Дендроны  $G_1$  и  $G_2$  были получены в виде белого порошка.

Рис. 1. Структура дендронов  $G_1$  (1) и  $G_2$  (2)

Расчет геометрии молекул  $G_1$  и  $G_2$  выполнен с помощью градиентно-коррелированной теории с обменно-коррелированным функционалом плотности РВЕ. Использован трехэкспоненциальный базис с двумя поляризационными функциями (TZ2P). Программа Природа применялась для выполнения расчетов методом ФП. Все стационарные точки характеризовались как минимумы путем анализа матриц Гессаана.

Молекулы изученных дендронов  $G_1$  и  $G_2$  имеют множество конформационных минимумов, в которых гетероатомы расположены как можно дальше друг от друга (рис. 2).

Рис. 2. Оптимальная геометрия и нумерация атомов для модели А (1) дендронов  $G_1$  (2) и  $G_2$  (3)

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. Эта тенденция уже наблюдалась нами для других дендримеров, обладающих этой связкой. Плоская структура повторяющихся звеньев поддерживается потому, что выигрыш в ослаблении стерического напряжения, когда этот фрагмент поворачивается вокруг одинарных связей, недостаточен для преодоления потерь в энергии сопряжения, возникающих в результате уменьшения  $\pi$ -перекрывания.

Структура молекул  $G_1$  и  $G_2$  определяется двугранными углами SPOC, POCC и SPNP, SPNN, которые определяют ориентацию повторяющихся звеньев и функциональных групп ядра. 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  $G_1$  и  $G_2$ . 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  $\text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{N}-\text{N}$  молекулы  $G_2$  особенно интересна для дальнейших реакций дендримеров [3]. Связь между атомами фосфора и азота описывается в терминах  $\sigma$  связывания и дополнительного  $\pi$  связывания возникающего из-за перекрывания  $3d$  орбиталей фосфора с  $p$  орбиталями азота. Экспериментальные длины связей  $P(1)-N(2)$  и  $P(6)-N(2)$  1,590 и 1,580 Å в  $G_1$  короче одинарной  $P-N$  связи 1,77 Å. Величина экспериментального двугранного угла  $S(13)-P(6)-N(2)-P(1)$   $1,0^\circ$  показывает, что атомы  $S(1)$  и  $P(2)$  находятся в син-положении, тогда как связка  $\text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{N}-\text{N}$  почти плоская.

Для того, чтобы проверить наши расчеты на более высоком теоретическом уровне (B3LYP/6-311G(d,p)) мы выбрали небольшое соединение ( $A$ ) со связкой  $\text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}(\text{HO})_2\text{P}(=\text{S})-\text{N}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$  и провели оптимизацию его структуры. Рассчитанные длины связей  $P(1)-N(2)$ ,  $P(3)-N(2)$  и  $P(3)-S(4)$  1,587, 1,608 и 1,980 Å в  $A$  сравнимы с стерическими величинами 1,619 (( $P(2)-N(6)$ ), 1,623 (( $P(3)-N(6)$ ) и 1,953 (( $P(3)-S(1)$ ) в  $G_1$ . Величина двугранного угла  $S(4)-P(3)-N(2)-P(1)$   $35,6^\circ$  показывает, что атомы  $S(4)$  и  $P(1)$  находятся в син-положении, тогда как связка  $\text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}$  почти плоская.

Длина связи  $P(3)-N(9)$  1,654 Å в повторяющемся звене молекулы  $G_2$  также короче, чем одинарная связь  $P-N$ . В связке  $\text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{N}-\text{N}$  молекулы  $G_2$  длина связи  $P(1)-N(49)$  1,690 Å немного короче, чем  $P(3)-N(9)$ . Длины связей в азидной группе меняются от 1,242 Å  $N(49)-N(50)$  (типичная  $N=N$  связь) до 1,119 Å  $N(50)-N(51)$  (типичная  $N\equiv N$  связь). Валентный угол  $N(49)-N(50)-N(51)$   $173,7^\circ$  показывает, что реализуется почти линейная конфигурация и  $sp$ -гибридизация атомных орбиталей  $N(50)$ . Величины двугранных углов:  $S(2)-P(1)-N(49)-N(50) = 8,7^\circ$  и  $P(1)-N(49)-N(50)-N(51) = 176,9^\circ$  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 дендронов 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 изученных дендронов рассчитанные величины отношений  $I_1/I_3$  и  $I_2/I_3$  главных значений тензора момента инерции равны 0,31 и 0,74 ( $G_1$ ), 0,16 и 0,88 ( $G_2$ ). Итак, молекулы  $G_1$  и  $G_2$ , изученных дендронов первого поколения имеют асимметричную форму. Форма молекул дендримеров определяет их способность к самообъединению или самоупорядочению.

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  $P=S$  в ядре и повторяющихся звеньях с естественными зарядами на атомах (в атомных единицах) на атомах  $P1$  (1,923),  $N2$  (-1,485),  $C3$  (-0,602),  $C4$  (-0,438),  $P6$  (2,028),  $C7$  (-0,372),  $S13$  (-0,625),  $O14$  (-0,818),  $N56$  (-0,271),  $N60$  (-0,606),  $P62$  (1,305),  $S67$  (-0,441),  $C168$  (-0,244). Итак, электрические свойства связи  $P(6)-S(13)$  в дендроне  $G_1$  с зарядами на атомах  $P6$  (2,028) и  $S13$  (-0,625) отличаются от свойств связи  $P(3)-S(6)$  в дендроне  $G_2$  с зарядами на атомах  $P3$  (1,281) и  $S6$  (-0,440).

Таблица

Экспериментальные и рассчитанные длины связей (Å) и валентные углы (°) молекул  $G_1$  и  $G_2$ 

$G_1$			$G_2$		
	Эксп.	Расч.		Эксп.	Расч.
Длины связей					
P(1)–N(2)	1,590	1,603			
P(1)–C(3)	1,786	1,819			
P(1)–C(4)	1,802	1,833			
C(3)–C(7)	1,283	1,336			
P(6)–S(13)	1,933	1,948	P(1)–S(2)	1,933	1,921
P(6)–O(14)	1,601	1,670	P(1)–O(7)	1,601	1,638
P(6)–O(15)	1,614	1,673	P(1)–O(26)	1,614	1,646
P(6)–N(2)	1,580	1,627	P(1)–N(49)	1,690	1,728
C(28)–C(35)	1,359	1,401	C(10)–C(11)	1,359	1,398
C(48)–C(54)	1,478	1,462	C(13)–C(16)	1,461	1,463
N(56)–C(54)	1,282	1,290	N(8)–C(16)	1,282	1,290
N(56)–N(60)	1,390	1,362	N(8)–N(9)	1,390	1,356
N(60)–C(64)	1,449	1,463	N(9)–C(17)	1,455	1,463
P(62)–N(60)	1,654	1,711	P(3)–N(9)	1,654	1,716
P(62)–S(67)	1,936	1,924	P(3)–S(6)	1,898	1,922
P(62)–Cl(68)	1,994	2,078	P(3)–Cl(4)	2,006	2,076
P(62)–Cl(69)	2,050	2,079	P(3)–Cl(5)	2,016	2,077
			N(49)–N(50)	1,242	1,234
			N(50)–N(51)	1,119	1,138
Валентные углы					
P(1)–C(3)–C(7)	127,1	125,0			
N(2)–P(1)–C(3)	113,2	105,3			
N(2)–P(1)–C(4)	106,6	114,5			
N(2)–P(1)–C(5)	114,0	117,1			
P(6)–N(2)–P(1)	127,4	130,4			
P(6)–O(14)–C(28)	122,5	122,1	P(1)–O(7)–C(10)	122,5	120,7
S(13)–P(6)–O(14)	113,9	115,3	S(2)–P(1)–O(7)	113,9	120,1
S(13)–P(6)–O(15)	112,7	113,4	S(2)–P(1)–O(26)	112,7	118,8
S(13)–P(6)–N(2)	120,6	122,8	S(2)–P(1)–N(49)	116,3	117,9
O(14)–P(6)–N(2)	102,8	101,5	O(7)–P(1)–N(49)	102,8	99,2
O(14)–P(6)–O(15)	97,9	95,7	O(7)–P(1)–O(26)	97,9	98,1
O(14)–C(28)–C(35)	117,9	118,9	O(7)–C(10)–C(11)	117,9	119,4
N(56)–C(54)–C(48)	119,7	121,0	N(8)–C(16)–C(13)	122,5	120,7
N(56)–N(60)–P(62)	115,8	114,4	N(8)–N(9)–P(3)	114,7	114,5
N(60)–N(56)–C(54)	116,8	119,8	N(8)–N(9)–C(16)	116,7	120,0
S(67)–P(62)–N(60)	109,3	115,8	S(6)–P(3)–N(9)	115,6	115,7
S(67)–P(62)–Cl(68)	117,6	115,8	S(6)–P(3)–Cl(4)	114,8	115,9
S(67)–P(62)–Cl(69)	115,9	115,7	S(6)–P(3)–Cl(5)	114,3	115,9
			P(1)–N(49)–N(50)	117,2	119,0
			N(49)–N(50)–N(51)	173,7	174,7
Двугранные углы					
N(2)–P(1)–C(3)–C(7)	130,6	131,1			
P(6)–N(2)–P(1)–C(3)	56,3	24,1			
P(6)–N(2)–P(1)–C(4)	174,7	89,0			
P(6)–N(2)–P(1)–C(5)	64,8	37,9			
P(6)–O(14)–C(28)–C(35)	65,2	99,9	P(1)–O(7)–C(10)–C(11)	82,3	90,4
P(6)–O(15)–C(29)–C(37)	82,4	62,6	P(1)–O(26)–C(27)–C(28)	118,4	97,2
S(13)–P(6)–N(2)–P(1)	1,0	32,5	S(2)–P(1)–N(49)–N(50)	8,7	7,9
S(13)–P(6)–O(14)–C(28)	38,9	48,3	S(2)–P(1)–O(7)–C(10)	48,8	51,8
S(13)–P(6)–O(15)–C(29)	48,9	51,0	S(2)–P(1)–O(26)–C(27)	38,8	47,0
N(56)–C(54)–C(48)–C(40)	161,6	179,6	N(8)–C(1)–O(26)–C(27)	38,8	47,0

Заряд на атоме азота N2 (-1,485) связки  $\text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}$  в молекуле молекуле  $G_1$  намного больше, чем заряд на атоме N49 (-0,662) в молекуле  $G_2$ . Другие атомы азота азидной функциональной группы имеют заряды N50 (0,264), и N51 (0,006) соответственно. Заряды на атомах в молекулах используются для описания процессов переноса зарядов в химических реакциях. Из наших данных мы видим, что распределение зарядов в связке  $\text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}$  молекулы  $G_1$  отличается от распределения зарядов в группе  $\text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{N}-\text{N}$  молекулы  $G_2$ . Происходит значительный перенос заряда с атома P на атомы S и N.

Таким образом, изучена микроструктура фосфорсодержащих дендронов первого поколения с PCl концевыми группами, винильной и азидной функциональной группами.

### Список библиографических ссылок

1. Caminade A.M., Laurent R., Ouali A., Majoral J.P. Poly (phosphorhydrazone) metal 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  $^{31}\text{P}$  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](mailto: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 phosphorus-containing dendrons  $G_1$  built from thiophosphoryl core with terminal P-Cl groups, vinyl ( $G_1$ ) and azide ( $G_2$ ) functional group at the level of the core have been studied. The experimental X-ray data of  $G_1$  and  $G_2$  were used in molecular modeling studies. The structural optimization and normal mode analysis were performed for  $G_1$  and  $G_2$  on the basis of the density functional theory (DFT). DFT is used for analyzing the properties of each structural part (core, branches, surface). 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  $G_1$  and  $G_2$  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. A complete vibrational assignment is proposed for different parts of  $G_1$  and  $G_2$ . The global and local reactivity descriptors have been used to characterize the reactivity pattern of the core functional and terminal groups. 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) 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., Rebut C., Delavaux-Nicot B., Ouali A., Zablocka M., Majoral J.P. Phosphorus dendrimers as viewed by  $^{31}\text{P}$  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.