

УДК 544.169:544.134
DOI 10.26456/vtchem2022.1.5

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СЛАБЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОНФОРМЕРАХ МЕТИЛОВОГО КРАСНОГО

А.С. Щенухина¹, Н.П. Русакова¹, В.В. Туровцев²

¹Тверской государственной университет, г. Тверь

²Тверской государственной медицинский университет, г. Тверь

Получено распределение электронной плотности трех *транс*- и трех *цис*-изомеров метилового красного с помощью квантово-химических расчётов (DFT) с функционалом B3LYP. Изучены внутримолекулярные слабые взаимодействия в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» (QТАИМ).

Ключевые слова: квантовая теория атомов в молекулах, QТАИМ, электронная плотность, внутримолекулярное слабое взаимодействие, водородная связь, критическая точка, связевой путь, метиловый красный, изомер.

Водородная связь представляет собой взаимодействие между атомом водорода из молекулярного фрагмента ХН и атомом или группой атомов Y в той же или другой молекуле – ХН...Y (атомы Х и Y более электроотрицательны, чем атом водорода, Х, Y = N, O, F, С и т.д.) [1]. Не всегда обязательным участником таких слабых взаимодействий является водород, так, например, в метиловом красном может быть N...O [2] а в краун-эфирах S...O [3]. Слабые взаимодействия по месту образования подразделяют на межмолекулярные и внутримолекулярные (ВМСВ). Водородные связи занимают особое место: определяют влияние среды на реакционную способность органических соединений, играют важную роль при создании материалов с заданными свойствами и синтезе новых молекул, также принимают участие в разных биологических процессах [4, 5].

Доказать образование водородных связей можно как экспериментально: ИК- [5] и ЯМР-спектроскопией, рентгеноструктурным анализом [4], так и теоретически методами квантовой химии. В последние годы наибольшее распространение в квантовой химии получила теория функционала электронной плотности (DFT) [6, 7].

Присутствие слабых взаимодействий проявляется в ИК-спектрах изучаемых веществ в виде новых полос, в изменении интенсивности линий поглощения и сдвигах характеристических частот колебаний [5, 8]. С появлением водородных связей расстояние между ядрами (длина связи) может увеличиваться, что приводит к сдвигу соответствующих

полос валентных колебаний в область более низких частот [9]. Тем не менее, дать количественную характеристику слабым взаимодействиям этот метод не может. Рентгеноструктурный анализ позволяет ввести водородную связь посредством анализа межъядерных расстояний [4, 5], а уточнить её наличие можно методами квантовой химии [10].

Использование орбитальных моделей имеет существенные ограничения [11]. Надёжным инструментом для исследования слабых взаимодействий и электронных свойств молекул и радикалов показала «квантовая теория атомов в молекулах» (QTAIM) Р. Бейдера [12–14]. QTAIM позволяет выделить (разграничить) топологический атом (Ω) в молекуле и соотнести ему электронную плотность ($\rho(r)$), интегрирование которой даёт атомные свойства: заряд, энергию, объём и др. [12]. Взаимодействие между атомами (в том числе и слабое) характеризует связующий путь и критическая точка на этом пути (КТ с сигнатурой 3; -1). Необходимость наличия КТ (3; -1) для определения взаимодействия рассмотрена в работе [14].

Слабые взаимодействия ранее были изучены различными теоретическими методами. Водородные связи димеров и комплексов в приближении *ab-initio* рассмотрены в [15, 16], в работе [17] слабые взаимодействия описаны с помощью теории функции локализации электронов, природа и энергетические характеристики водородных связей (Н-связей) N–H[⋯]O и O–H[⋯]O в молекулярных кристаллах серина получены методами DFT и подтверждены экспериментально в [18]. Авторами [6] изучена поверхность потенциальной энергии димера воды и описана энергия H[⋯]O в подходах *ab-initio* и функционала плотности с разными базисными наборами (сопоставлена энергия димеризации). В [19] анализ водородных связей C–H[⋯]O в биомолекулах проведен в теории Хартри-Фока (*ab-initio*), в публикации [4] детально рассмотрены F[⋯]H во фторсодержащих соединениях, слабые взаимодействия в алифатических и ароматических аминах и амидах освещены в [5], в димерах и тримерах 4-*n*-пентил-4'-цианобифенила показаны в [7]. Методом DFT исследовано ВМСВ и его влияние на структуру молекул флавоноидов в [9], фуллеренов в [20].

Метилловый красный (MR) – одно из химических веществ, обладающее ВМСВ [2, 10]. Авторы [2] описывают пять форм MR, с указанием параметров оптимизированной геометрии и межъядерных расстояний для ВМСВ двух типов N[⋯]H и N[⋯]O. В [10] показан только один *цис*-стереоизомер кислотно-основного индикатора, однако дано детальное описание в теории QTAIM свойств электронной плотности в критических точках связевых путей (ρ_b): N[⋯]O и C[⋯]H (наличие ВМСВ вида C[⋯]H в *цис*-форме и ее участие в стабилизации пространственной структуры показано впервые). Таким образом, фундаментальный интерес представляет возможность присутствия C[⋯]H в формах MR из [2] и сравнение свойств ρ_b между их ВМСВ и структурой из [10].

Поэтому, целью работы стал квантово-химический анализ (QТАИМ) электронной плотности в критических точках связевых путей для *цис*- и *транс*-конформеров метилового красного.

Объекты и методы квантово-химических вычислений

Исследование внутримолекулярных слабых взаимодействий проведено для шести изомеров метилового красного с *транс*- (I–III) и *цис*- (IV–VI) положением ароматических колец относительно диазогруппы -N=N- (Рис. 1). Равновесное строение конформеров MR (I–VI) получено методом DFT [21] с функционалом B3LYP [22, 23] в программе Gaussian 03 [24] с базисом 6-311++G(3df,3pd) [25, 26]. Использование в базисном наборе диффузных функций на тяжелых и легких атомах (++) позволило точнее описать ВМСВ [27, 10].

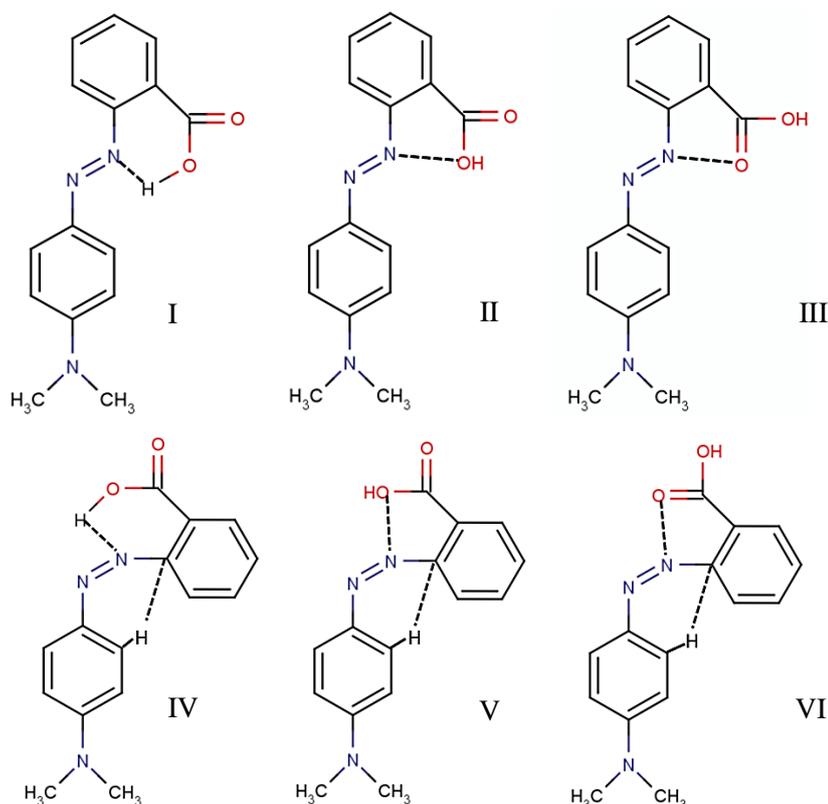


Рис. 1. *Транс*- (I–III) и *цис*-(IV–VI) конформеры метилового красного; ВМСВ показаны пунктиром

Характеристики электронной плотности в критических точках связевых путей КТ (3; -1) (электронная плотность ρ_b , лапласиан электронной плотности в критической точке $\Delta\rho_b$, в а.е., кривизна $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, эллиптичность ε и длина связевого пути R_e , в Å) и заряды атомов $q(\Omega)$ вычислены в QТАИМ [12] в пределах межатомных поверхностей и изоповерхности электронной плотности 0,001 а.е. с помощью

программы AIMALL [28]. Погрешность ρ_b , $\Delta\rho_b$, $q(\Omega)$ составила 0,001 а.е., λ_1 , λ_2 , λ_3 , ε равны 0,001, для R_e 0,01 Å. Представленная методология была использована авторами ранее для представления ВМСВ в работах [3, 10, 29, 30] и при вычислении интегральных электронных параметров групп [31–34].

Результаты и их обсуждение

Энергетически наиболее выгодным состоянием согласно полным электронным энергиям конформеров (E_{total}) является структура I. Равновесные *транс*-изомеры метилового красного получены из I путем внутреннего вращения волчков: вращение ОН дает ротамер II и вращение СООН – ротамер III. Аналогичным образом найдены конформационные стереоизомеры V (ОН) и VI (СООН) из структуры *цис*-MR IV (Рис. 1). Разность в E_{total} между I и *транс*-формами II и III составило 24 кДж/моль. Полная электронная энергия *цис*-состояний выше на 66 кДж/моль для IV и на 77 кДж/моль в случае конформеров V и VI.

Внутримолекулярные слабые взаимодействия в I–VI выявлены трех типов: N[⋯]H, N[⋯]O и C[⋯]H (Рис. 1). Наличие ВМСВ в MR подтверждено сигнатурой (3; -1) критических точек, так, например, в *транс*-форме II (Рис.2) есть только одно ВМСВ, характеризующееся связевым путем N[⋯]O и КТ (3; -1).

Взаимодействие N[⋯]H в I и IV происходит между атомами азота диазогруппы и водородом карбоксильной группы и замыкает цикл из шести атомов. В структурах II, III, V и VI найдено N[⋯]O, образованное тем же N диазогруппы, что и N[⋯]H в I и IV, но в II и V вторым атомом ВМСВ выступает O гидроксила, а в III и VI – карбонила СООН. Вне зависимости от природы кислорода N[⋯]O в структурах II, III, V и VI замыкает цикл из пяти атомных ядер. Во всех рассматриваемых *цис*-формах (структуры IV–VI), кроме отмеченных выше слабых взаимодействий N[⋯]H и N[⋯]O, выявлено ВМСВ еще одного типа – C[⋯]H, в котором углерод и водород разных бензольных колец образуют C[⋯]H, формируя цикл из шести атомов (Рис.1).

Электронная плотность в КТ связевых путей N[⋯]H, N[⋯]O и C[⋯]H рассмотренных изомеров меняется от 0,012 а.е. до 0,056 а.е. в зависимости от типа ВМСВ (Таблица). Наибольшая величина ρ_b для N[⋯]H наблюдается в изомере I, тогда как в IV она меньше на 0,008 а.е., в II, III, V, VI (в случае N[⋯]O и C[⋯]H) значение ρ_b ниже на 0,044 а.е. Все рассмотренные величины ρ_b малы, что говорит о слабости данных взаимодействий.

Перенос через межатомную поверхность электронной плотности отражается в значениях кривизны и приводит к положительным $\Delta\rho_b$ (таблица, рис. 2б). Величина $\Delta\rho_b$ зависит от типа ВМСВ: так, для N[⋯]H

она около 0,090 а.е., $\Delta\rho_b \approx 0,054$ а.е. для $N^{\cdots}O$, и $\Delta\rho_b \approx 0,042$ а.е. для $C^{\cdots}H$. Получаемое сопоставление $\lambda_3 > |\lambda_1 + \lambda_2|$

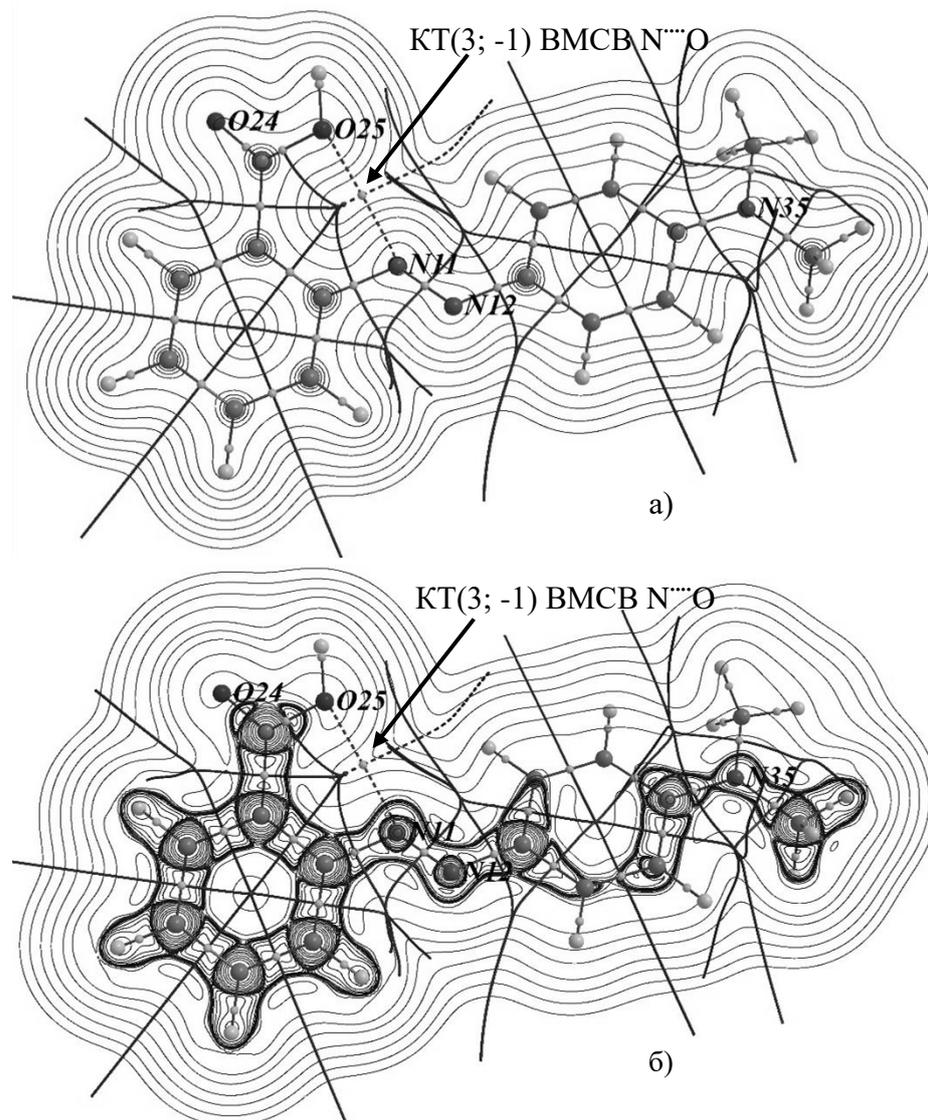


Рис. 2: Изолинии электронной плотности а) и лапласиана электронной плотности б) (отрицательное значение $\Delta\rho_b$ показано участками, обведенными утолщенной линией) в плоскости ароматического цикла фрагмента бензойной кислоты транс-MR II : ядра атомов изображены кружками, выделены кислород и азот, проведены связевые пути и указаны их критические точки КТ (3; -1) (связевой путь $N^{\cdots}O$ и межатомная поверхность обозначены пунктиром)

(Таблица) предполагает, что из двух конкурирующих процессов на VMCB преобладает параллельное расширение $\rho(r)$ от КТ (3; -1), а не перпендикулярное сжатие. Доминирующий процесс сопровождается

переносом доли заряда вдоль связевого пути N[⋯]H, N[⋯]O или C[⋯]H из бассейна одного атома в другой. Сравнение $q(\Omega)$ показывает, что из-за взаимодействия N[⋯]H происходит отток $\rho(r)$ от атома Н в бассейн N (I, IV), из-за N[⋯]O – от N к O в конформерах II, III, V и VI, и из-за C[⋯]H от C к H (IV-VI). А наибольшая величина $\Delta\rho_b$ свидетельствует о большем переносе электронного заряда через межатомную поверхность, проходящую через КТ (3; -1) на рассмотренных ВМСВ.

Таблица
Заряды атомов $q(\Omega)$ (а.е.) и характеристики критической точки (3; -1) на ВМСВ вида N[⋯]H, N[⋯]O и C[⋯]H в стереоизомерах I-VI: электронная плотность ρ_b в а.е., значения кривизны $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, лапласиан $\Delta\rho_b$ в а.е., эллиптичность ε , длина связевого пути R_e в Å

MR	ρ_b	λ_1	λ_2	λ_3	ε	$R_e, \text{Å}$	$\Delta\rho_b$	$q(\Omega)$	$q(\Omega)$
N [⋯] H								N	H
I	0,056	-0,100	-0,100	0,290	0,001	1,72	0,090	-0,530	0,625
IV	0,048	-0,083	-0,079	0,255	0,058	1,78	0,093	-0,475	0,625
N [⋯] O								N	O
II	0,012	-0,009	-0,008	0,068	0,153	2,80	0,051	-0,448	-1,128
III	0,013	-0,009	-0,005	0,066	0,756	2,84	0,052	-0,441	-1,168
V	0,013	-0,010	-0,009	0,078	0,140	2,71	0,058	-0,389	-1,133
VI	0,013	-0,010	-0,006	0,069	0,728	2,78	0,054	-0,386	-1,168
C [⋯] H								C	H
IV	0,012	-0,006	-0,005	0,052	0,341	2,77	0,041	0,283	0,025
V	0,012	-0,008	-0,004	0,055	0,927	2,74	0,042	0,294	0,023
VI	0,012	-0,007	-0,003	0,052	1,900	2,98	0,043	0,302	0,027

Симметричность распределения $\rho(r)$ в плоскости, перпендикулярной связевому пути и проходящей через КТ (3; -1), определяется эллиптичностью ($\varepsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$), чем ε ближе к нулю, тем симметричнее распределение $\rho(r)$. Малые значения ε получены для N[⋯]H (Таблица): практически нулевое ε в случае I и незначительное в IV. Наибольшая асимметричность $\rho(r)$ от КТ (3; -1) наблюдается в C[⋯]H в VI ($\varepsilon = 1,900$).

Поскольку прочность взаимодействия определяется величиной ρ_b , то из N[⋯]H, N[⋯]O и C[⋯]H самой стабильной будет N[⋯]H (так как у неё ρ_b больше). Сравнение ρ_b на N[⋯]H в I и IV дает более прочным ВМСВ в I, в пользу этого утверждения говорит и длина связующего пути N[⋯]H, в I она короче на 0,06Å, чем в IV (Таблица). Параметр R_e для N[⋯]O состояний, содержащих C[⋯]H (V, VI) меньше, чем в *транс*-формах II и III, где второе ВМСВ отсутствует, а N[⋯]O, в состав которого входит O фрагмента OH (в случаях II, V), короче на 0,04 Å, чем образованное фрагментом C(O) (III, VI). Таким образом, R_e взаимодействия N[⋯]O

зависит от химической связанности атома О, составляющего его (-C=O или -C-O-H), и наличия в соединении второго ВМСВ. Самой длинной среди рассмотренных ВМСВ вычисления показали связевую линию C^{***}H структуры VI.

Выводы

Исследовано электронное строение шести стереоизомеров метилового красного, показан большая устойчивость *транс*-состояния I по отношению к остальным конформерам. Выявлены внутримолекулярные слабые взаимодействия трех типов: N^{***}H, N^{***}O, C^{***}H, получена характерность C^{***}H для *цис*-изомеров MR. Отмечено участие в N^{***}O кислородных атомов разных фрагментов (ОН и (=O)) карбоксильной группы. Описано N^{***}H через параметр ρ_b , как наиболее прочное из рассмотренных ВМСВ. Сопоставлены длины связевых путей N^{***}H, N^{***}O, C^{***}H, из которых самый короткий – N^{***}H, длинный – C^{***}H.

Список литературы

- 1 Arunan E., Desiraju G. R., Klein R. A., Sadlej J., Scheiner S., Alkorta I., Clary D.C., Crabtree R.H., Dannenberg J. J., Hobza P., Kjaergaard H. G., Legon A. C., Mennucci B., Nesbitt D. J. // Pure Appl. Chem. 2011. V. 83. № 8. P. 1637–1641.
- 2 Zheng D., Yuan X.-A., Ma J. // Acta Phys. Chim. Sin. 2016. V 32. № 1. P. 290.
- 3 Зиганшин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: химия. 2021. № 1 (43). С. 94–103.
- 4 Тупикина Е.Ю. ЯМР и ИК диагностика геометрии, энергии и электронного строения комплексов с водородной связью: дисс. к.ф.-м.н. (01.04.05 – оптика) // СПб.: Санкт-Петербургский гос. ун-т. 2019. 314 с.
- 5 Ракипов И.Т. Термодинамика сольватации и образования водородных связей в растворах алифатических и ароматических аминов и амидов: дисс. к.х.н. (02.00.04 – физическая химия) // Казань.: Казанский (приволжский) федеральный ун-т. 2016. 241 с.
- 6 Ventura O.N., Kieninger M., Suhai S., Diercksen G.H.F. // Molecular Engineering. 1997. V7. P. 317–348.
- 7 Андреева Т.А., Бедрина М.Е. // Вестник СПбГУ. Сер. 10. 2015. Вып. 1. С. 16–24.
- 8 Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука. 1972. 265 с.
- 9 Шагаутдинова И.Т. Взаимосвязь структуры и спектров флавоносодержащих соединений: дисс. к.ф.-м.н. (03.01.02 – биофизика) // Астрахань.: Астраханский гос. ун-т. 2016. 131 с.
- 10 Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журнал структурной химии. 2020. Т. 61. № 12. С. 1951–1957.

- 11 Platas-Iglesias C., Roca-Sabio A., Regueiro-Figueroa M., Esteban-Gómez D., de Blas A. and Rodríguez-Blas T. // *Current Inorganic Chemistry*. 2011. V 1. P. 91–116.
- 12 R.F.W. Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford.: Oxford University Press. 1990. P. 438.
- 13 Свободные радикалы: Тверской государственный университет. Оф. сайт: <http://aquila.tversu.ru/index.html> (дата обращения: 10.11.2021 г.).
- 14 Arunan E., Desiraju G.R., Klein R.A., Sadlej J., Scheiner S., Alkorta I., Clary D.C., Crabtree R.H., Dannenberg J.J., Hobza P., Kjaergaard H.G., Legon A.C., Mennucci B., Nesbitt D.J. // *Pure Appl. Chem*. 2011. V. 83. I. 8. P. 1619 – 1636.
- 15 Uneyama, H., Morokuma, K. // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. V. 99. № 5. P. 1316 – 1332.
- 16 Desiraju G.R. // *Acc. Chem. Res.* 2002. V. 35. № 4. P. 565 – 573.
- 17 Ващенко А.В., Афонин А.В. // *Журнал структурной химии*. 2014. Т. 55. № 4. С. 671 – 678.
- 18 Волкова Т.Г., Таланова И.О., Абдухалимова И.М. // *Бутлеровские сообщения*. 2021. Т.66. №6. С. 15 – 20.
- 19 Koch U., Popelier P. // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. №. 24. P. 9747–9754.
- 20 Васильев А.А., Бедрина М.Е., Андреева Т.А. // *Вестник СПбГУ. Серия: прикладная математика*. 2018. Т. 14. Вып. 1. С. 51–58.
- 21 Цирельсон В.Г. *Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учеб. пособие для вузов*. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2010. 496 с.
- 22 Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J. // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. № 45. P. 11623 – 11627.
- 23 Yanai T., Tew D.P., Handy N.C. // *Chemical Physics Letters*. 2004. V. 393. № 1-3. P. 51–57.
- 24 Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Pople et al. *Gaussian 03 (Revision E 0.1, SMP)*. Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2007.
- 25 Blaudeau J.-P., McGrath M.P., Curtiss L.A., Radom L. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. P. 5016 – 5021.
- 26 Jabłoński M., Palusiak M. // *J. Phys. Chem. A*. 2010. V. 114. № 47. P. 12498–12505.
- 27 Clark T., Chandrasekhar J., Spitznagel G.W., Schleyer P.v.R. // *J. Comp. Chem.* 1983. V. 4. № 3. P. 294.
- 28 Todd A. Keith. *AIMAll (Version 19.10.12, Professional)*. 2011. (<http://aim.tkgristmill.com>.)
- 29 Русакова Н.П., Завьялова А.Г., Туровцев В.В., Третьяков С.А., Федина Ю.А., Орлов Ю.Д. // *Вестник ТвГУ. Серия: Химия*. 2019. № 4 (38). С. 14–25.
- 30 Русакова Н.П., Курочкин Г.А., Софронова Ю.И., Туровцев В.В. // *Вестник ТвГУ. Серия: Химия*. 2020. № 2 (40). С. 53–61.
- 31 Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // *ЖСХ*. 2015. Т. 56. № 1. С. 29–33.
- 32 Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // *Журнал прикладной химии*. 2011. Т.84. №9. С. 1578–1580.

- 33 Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Котомкин А.В. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2019. Т. 62. № 10. С. 96–102.
- 34 Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2019. Вып. 11. С. 478–486.

Об авторах:

ЩЕНУХИНА Алина Сергеевна – студентка четвертого года обучения направления 04.03.01 (бакалавриат), профиль «Физическая химия», Тверской государственный университет, г. Тверь, e-mail: alinaschenuhina@gmail.com

РУСАКОВА Наталья Петровна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, Тверской государственный университет, г. Тверь, e-mail: Rusakova.NP@tversu.ru

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович – доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики, Тверской государственный медицинский университет Росздрава РФ, г. Тверь, e-mail: turtsma@tversu.ru

INTRAMOLECULAR WEAK INTERACTIONS IN METHYL RED CONFORMERS

N.P. Rusakova,¹ A.S. Schenukhina¹, V.V. Turovtsev²

¹Tver State University, Tver

²Tver State Medical University, Tver

The electron density distribution of three *trans*- and three *cis*-forms of methyl red is obtained by the B3LYP approximation. The comparison of intramolecular weak interactions of conformers according to the characteristics of the electron density at the critical points of the connecting paths in the «quantum theory of atoms in molecules» (QTAIM) is carried out.

Keywords: *quantum theory of atoms in molecules, electron density, intramolecular weak interaction, hydrogen bonding, critical point, binding pathway, methyl red, isomer.*