

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ДИКАТИОНАХ БИСИМИДАЗОЛИЯ С КОРОТКИМИ АЛИФАТИЧЕСКИМИ МОСТИКАМИ

© 2023 г. О. М. Заречная¹, В. А. Михайлов^{1,*}

¹ Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко,
ул. Р. Люксембург, 70, Донецк, 283050 Россия
*e-mail: v_mikhailov@yahoo.com

Поступило в редакцию 12 марта 2023 г.
После доработки 7 мая 2023 г.
Принято к печати 12 мая 2023 г.

Конформационный анализ бисимидазолиевых дикатионов с короткими алифатическими (C₁–C₄) и гидроксилзамещенным (–CH₂–СНОН–CH₂–) мостиками выявил предпочтительность структур с максимально вытянутой трансoidной конфигурацией алкильных фрагментов. Молекулярный электростатический потенциал в дикатионах распределен неравномерно, с максимумами в области C²N имидазола и мостиковых атомов водорода для α,ω-алкенильных, и в области гидроксильного атома водорода для гидроксипропанового мостиков. Внутримолекулярные водородные связи С–Н···ОН вносят свой вклад в существенно больший (по сравнению с полиметиленовыми) барьер вращения по связи C¹–C² в дикатионах с гидроксипропановым мостиком.

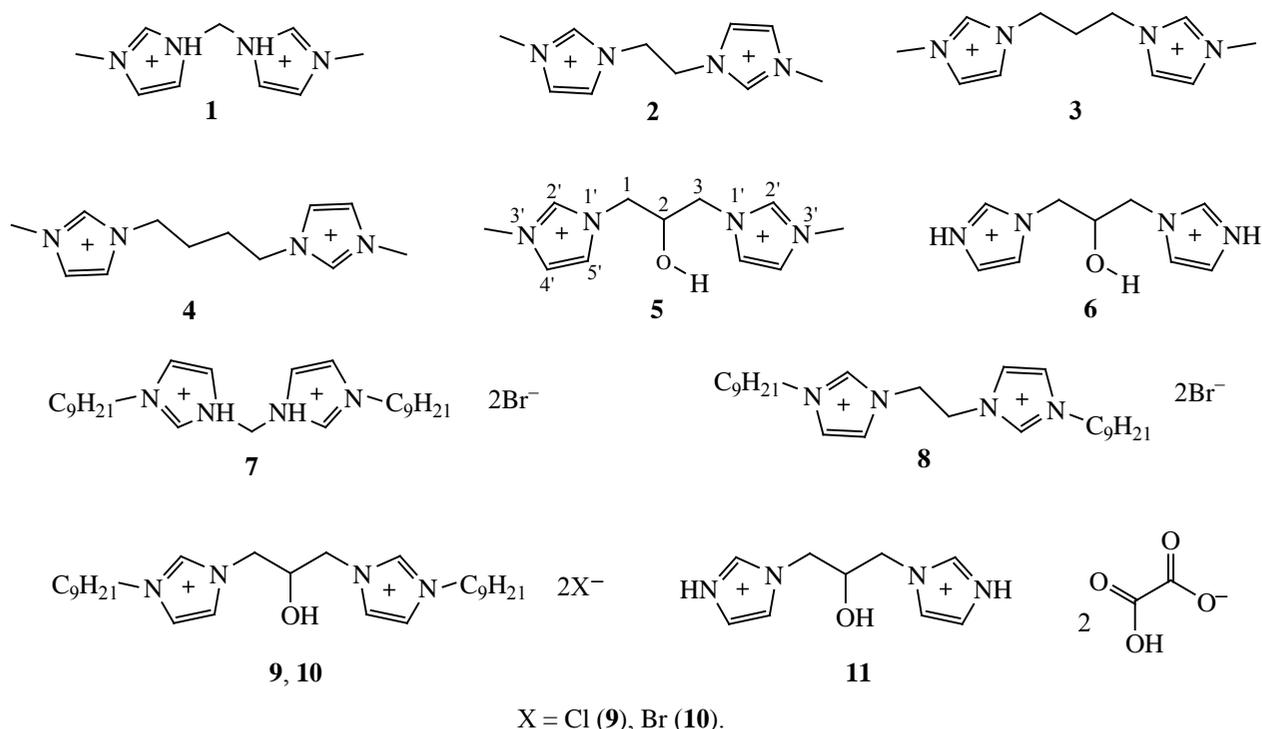
Ключевые слова: бисимидазолиевые соли, молекулярный электростатический потенциал, внутримолекулярные водородные связи

DOI: 10.31857/S0044460X23060033, **EDN:** FKASGI

Дикатионные бисимидазолиевые соли привлекли значительное внимание как класс первоначально в качестве предшественников гетероциклических карбенов [1–9] и металлоциклов на их основе с комплексом уникальных каталитических свойств [10, 11], хотя синтез отдельных представителей этой группы был осуществлен гораздо раньше [12]. Впоследствии длинноцепочечные производные бисимидазолиевых солей в водных растворах проявили свойства поверхностно активных веществ (ПАВ) с высоким поверхностным давлением [13, 14], агрегатообразователей с очень низкими критическими концентрациями мицеллообразования и разнообразной морфологией ассоциатов [15, 16], бактерицидной, фунгицидной и антипролиферативной активностью [17], ионных жидко-

стей [18], ионных жидких кристаллов [19] и ионных пластичных кристаллов [20, 21]. В последние годы возрастает интерес к апротонным ионным жидкостям (ИЖ) [22], ионным жидким кристаллам [23] и ионным пластичным кристаллам [24, 25], что связано с успешным применением в катализе [26, 27] и с перспективами использования в устройствах получения [28, 29], хранения [30] и преобразования [31] энергии; соответственно, возрастает запрос на новые вещества со свойствами ионных жидкостей и ионных кристаллов. Дикатионные бисимидазолиевые соли, как корневая структура, предоставляют наиболее широкие синтетические возможности для структурных изменений (в сравнении с монокатионными имидазолиевыми, а также аммониевыми и фосфониевыми), необходимых для направ-

Схема 1.



ленной модификации ионных жидкостей [32, 33]. Подобная направленность модификации ионных жидкостей достижима только при ясном понимании движущих сил и структурных мотивов надмолекулярной организации ионных жидкостей (нано- [32] и микроструктуризации [34] в жидкой фазе), и самоассоциации ПАВ в растворах [13, 15, 16]. Между тем некоторые особенности строения дикатионных бисимидазолиевых солей не вполне ясны даже на внутримолекулярном уровне, как, например, преимущественно транс-оидная (максимально вытянутая) конформация алифатического мостика [35–38] в твердой фазе и в растворе [39], при том, что барьеры вращения вокруг ординарных углерод-углеродных и углерод-азотных связей в простых молекулах крайне невелики [40–42], и в жидкой фазе предполагается существенный вклад изогнутых конформаций. Для решения этих структурных задач в ряде случаев эффективным оказалось применение расчетных квантово-химических методов, преимущественно полуэмпирических [43, 44], и молекулярной механики [39]. Расширение круга объектов расчета

и применение расчетных методов более высокого уровня может оказаться полезным для понимания процессов и действующих сил. Перспективным представлялось провести расчеты структурных и энергетических характеристик дикатионов бисимидазолиевых солей на уровне DFT с использованием функционала, ориентированного на оценку нековалентных взаимодействий, с последующим анализом распределения электронной плотности и молекулярного электростатического потенциала. Для оценки структурных отнесений на основе данных ЯМР представлялось полезным [45] сравнить расчетные и экспериментальные спектры молекул в разных растворителях, как это было сделано ранее применительно к имидазолиевым солям [46, 47] и вторичным спиртам [48].

Объекты исследования. Особенности строения дикатионов **1–6** изучены с применением расчетных методов, результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными для дибромиды бис(3'-нонилимидазолий-1'-ил)метана **7**, дибромиды 1,2-бис(3'-нонилимидазолий-1'-ил)этана **8**, дихлорида 1,3-бис(3'-нонилимидазол-1'-ил)-2-ги-

Таблица 1. Электронные энергии E_{tot} , термические поправки к энергии Гиббса G_{corr} , энергии Гиббса G наиболее стабильных конформеров дикатионов бисимидазолиевых солей и их относительная стабильность ΔG_i (уровень $\omega\text{B97X}/\text{def2-SVP}$, газовая фаза)

Конформер	E_{tot} , а. е.	G_{corr} , а. е.	G , а. е.	ΔG_i , кДж/моль
1 M01	-569.277215	0.198419	-569.078796	0
1 M02	-569.276031	0.198139	-569.077892	2.37
2 M01	-608.575626	0.225607	-608.350019	0
2 M02	-608.575650	0.225630	-608.350020	0.00
3. M01	-647.869758	0.252765	-647.616994	0
3 M02	-647.869628	0.252736	-647.616892	0.27
3 M03	-647.865882	0.253000	-647.612882	10.81
3 M04	-647.866571	0.253031	-647.613539	9.07
4 M01	-687.160381	0.279949	-686.880433	0
4 M02	-687.160336	0.279961	-686.880375	0.15
4 M03	-687.156490	0.280091	-686.876399	10.60
5 M01	-723.013186	0.257561	-722.755626	0
5 M02	-723.013104	0.257522	-722.755582	0.12
5 M03	-723.012643	0.257515	-722.755128	1.31

дроскипропана **9**, дибромида 1,3-бис(3'-нонил-имидазол-1'-ил)-2-гидроксипропана **10**, диоксалата 1,3-бис(имидазол-1'-ил)-2-гидроксипропана **11**. Структуры солей **1–11** и нумерация атомов приведены на схеме 1.

Геометрия и энергетические характеристики дикатионов. Все приведенные в табл. 1 термодинамические результаты (электронные энергии, энергии Гиббса, распределение конформеров) относятся к стандартным условиям (298 К, 1 атм).

Расчетные энергии испытывают заметное влияние не только уровня приближения ($\omega\text{B97X}/\text{def2-SVP}$ или $\omega\text{B97M-V}/\text{def2-TZVPP}$), но и виртуальной среды (табл. 2). Это, в свою очередь, оказывает влияние на соотношение конформеров и величину усредненных расчетных химических сдвигов в спектрах ЯМР.

Межатомные расстояния и углы между связями во всех расчетных структурах соответствуют типичным значениям для органических соединений углерода и азота [49], отличия не превышают 0.01 Å. В расчетных структурах дикатионов **1–4** с нефункционализированными алкиленовыми мостиками $-(\text{CH}_2)_n-$ выявлены как общие структурные особенности, так и специфические для отдельных групп конформеров. Во всех без исключения конформерах метильный заместитель в положении

3' расположен таким образом, что одна из C–H связей находится в плоскости имидазолиевого кольца (в заслоненной конформации); такая конфигурация характерна и для основного состояния простейшего N-метилимидазола [42]. Атомы углерода полиметиленовых мостиков (с числом атомов углерода $n = 2, 3, 4$) и присоединенные к ним атомы азота имидазолиевых циклов образуют плоскость во всех наиболее устойчивых конформерах **2–4**, отклоняясь от этой плоскости менее чем на 0.003 Å; при этом циклы располагаются на максимально возможном (в рамках углеродного скелета) удалении друг от друга. Плоскости имидазолиевых циклов **1–4** почти перпендикулярны этой плоскости центрального фрагмента. Наиболее стабильные конформеры **M01** и **M02** одного и того же дикатиона отличаются главным образом ориентацией метильного заместителя относительно плоскости центрального фрагмента: в конформерах **M02** метильные заместители расположены по одну сторону этой плоскости (супрафациально), в конформерах **M01** – по разные стороны (антарафациально) (рис. 1, на примере дикатиона **4**).

Экспериментальные структуры известны только для бисимидазолиевых солей с алкиленовыми мостиками $-(\text{CH}_2)_n-$. В ряде случаев расчетные геометрии дикатионов близки к эксперименталь-

Таблица 2. Расчетные одноточечные энергии E_{tot} (ω B97M-V/def2-TZVPP// ω B97X/def2-SVP), термические поправки к энергии Гиббса G_{corr} (ω B97X/def2-SVP), энергии Гиббса G (ω B97M-V/def2-TZVPP// ω B97X/def2-SVP) и относительное содержание конформеров в различных средах

Среда	Конформер	E_{tot} , а. е.	G_{corr} , а. е.	G , а. е.	f_{Bolz}
Газ	1 M01	-569.811843	0.198419	-569.613424	0.73
	1 M02	-569.810621	0.198139	-569.612482	0.27
Вода	1 M01	-570.083273	0.199087	-569.884186	0.53
	1 M02	-570.082858	0.198776	-569.884082	0.47
CHCl ₃	1 M01	-570.029755	0.198889	-569.830866	0.59
	1 M02	-570.029144	0.198631	-569.830513	0.41
Газ	2 M01	-609.138535	0.225607	-608.912928	0.50
	2 M02	-609.138561	0.225630	-608.912931	0.50
CHCl ₃	2 M01	-609.345582	0.225511	-609.120071	0.57
	2 M02	-609.345489	0.225687	-609.119802	0.43
Газ	5 M01	-723.697149	0.257561	-723.439588	0.39
	5 M02	-723.696951	0.257522	-723.439429	0.33
	5 M03	-723.696794	0.257515	-723.439279	0.28
H ₂ O	5 M01	-723.950100	0.257738	-723.692362	0.31
	5 M02	-723.950264	0.257487	-723.692777	0.49
	5 M03	-723.949717	0.257779	-723.691938	0.20
CHCl ₃	5 M01	-723.898344	0.256966	-723.641378	0.11
	5 M02	-723.900375	0.257337	-723.643038	0.65
	5 M03	-723.899428	0.257284	-723.642144	0.24

но установленным для кристаллических структур. На рис. S1 и S2 (см. Дополнительные материалы) сопоставлены расчетные и экспериментальные структуры. Как видно из рис. S1 и S2, энергетически выгодная расчетная структура может преваляировать и в эксперименте (в кристалле). С другой стороны, гибкость полиметиленовой цепочки позволяет реализовываться и другим конформациям. Очевидно, влияние противоиона и эффекты упаковки важны для выбора конформации в кристалле. Для условно свободной молекулы (в газовой фазе, в растворе) можно рассчитывать на

энергетические предпочтения, найденные в расчете (табл. 1).

Во всех энергетически выгодных конформерах гидроксилсодержащего дикатиона **5** гидроксильный атом водорода антиперипланарен метиновому атому водорода относительно связи С–О. В родственной структуре 2-пропанола более выгодной считается синклиальная *gauche*-конфигурация [41]. Центральный фрагмент дикатиона **5** (три углеродных атома мостика и два атома имидазольных циклов) представляет собой слегка искаженную

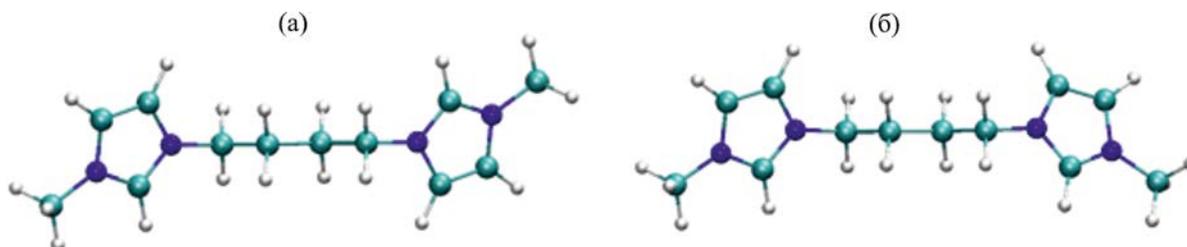


Рис. 1. Различия в ориентации метильных заместителей в конформерах дикатиона **4 M01** (а) и **M02** (б).

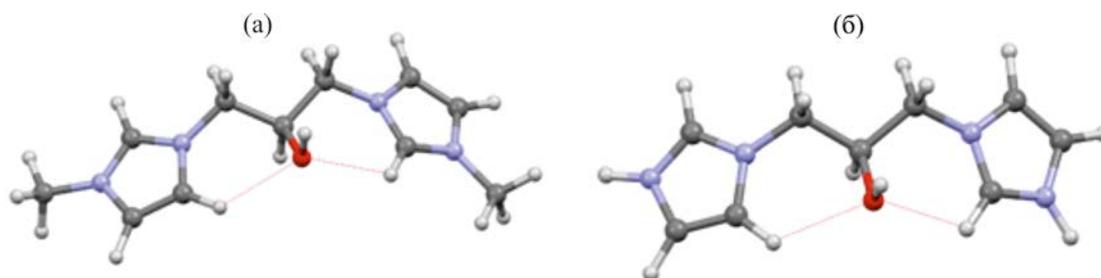


Рис. 2. Сопоставление структур **5 M01** (а) и **6 M01** (б).

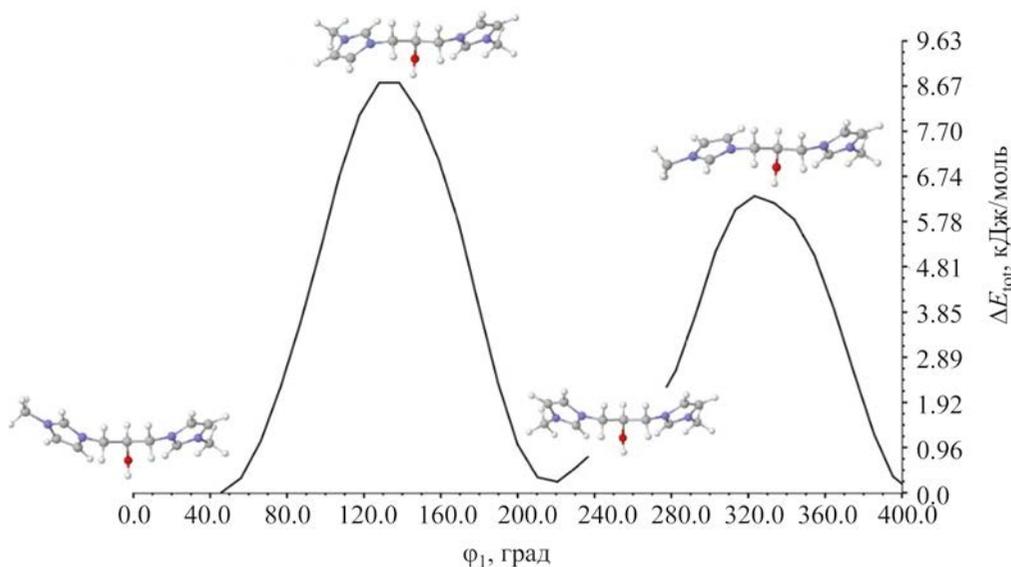


Рис. 3. Зависимость относительной энергии ΔE_{tot} от двугранного угла ϕ_1 $C^5N^1C^1C^2$ в дикатионе **5**.

плоскость (двугранный угол $N^1C^1C^2C^3$ превышает 167° , максимальное отклонение от средней плоскости 0.17 \AA), по отношению к которой имидазольные циклы наклонены под углом $38\text{--}46^\circ$. В этой конфигурации атом водорода из положения $2'$ или $5'$ каждого имидазолиевого цикла приближается к гидроксильному атому кислорода на расстояние менее суммы $[50\text{--}52]$ ван-дер-ваальсовых радиусов (рис. 2, табл. ST1, см. Дополнительные материалы) для расчетных структур в газовой фазе. Это межатомное расстояние увеличивается в условных конденсированных средах (табл. ST1). Оптимизированные геометрии конформеров дикатиона **6** (деметилированного аналога **5**) очень близки структуре соответствующих конформеров **5** (рис. 2, пример для конформеров **M01**).

Как следует из результатов табл. 1, разность энергий конформеров дикатионов бисимидазолиевых солей невелика, и в случае невысоких потенциальных барьеров перехода между ними они будут составлять смесь, состав которой зависит от внешних условий и среды. Мы оценили барьеры отдельных конформационных переходов для дикатиона **5** в рамках теории переходного состояния. Взаимопревращение конформеров **M01** и **M02** достигается при вращении имидазольного цикла вокруг ординарной связи $N^1\text{--}C^1$. Энергетический профиль этого процесса представлен на рис. 3, где ΔE_{tot} – относительная к $E_{\text{tot}}(\mathbf{M01})$ энергия. Потенциальная энергия E_{tot} определялась на уровне $\omega\text{B97X}/\text{def2-SVP}$ в зависимости от варьирования двугранного угла ϕ_1 $C^5N^1C^1C^2$), начиная

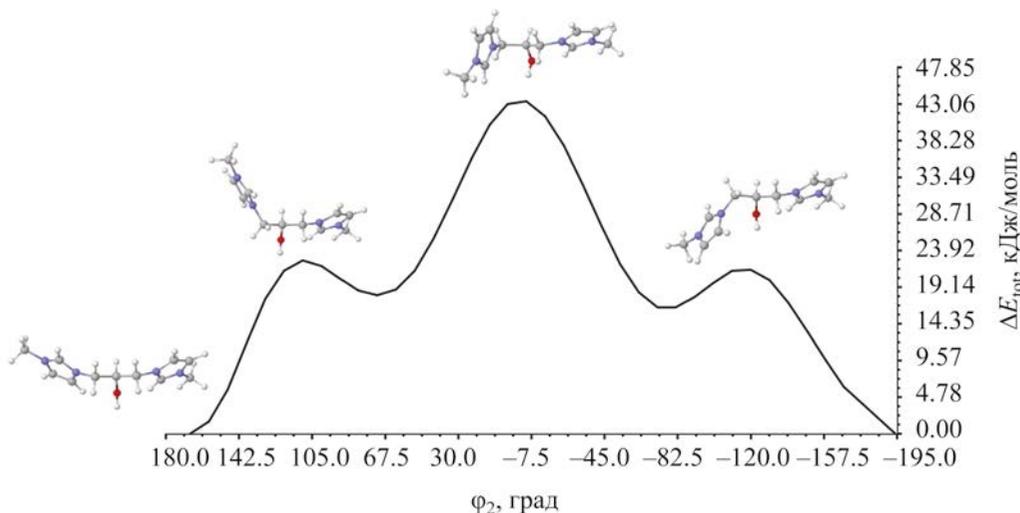


Рис. 4. Зависимость относительной энергии ΔE_{tot} от двугранного угла ϕ_2 $N^1C^1C^2C^3$ в дикатионе **5**.

от оптимальной геометрии дикатиона **5 M01** с шагом 10° (в диапазоне 360°), с релаксацией остальных геометрических параметров на каждом шаге сканирования. Затем, для лучшей аппроксимации величины вращательного барьера, структура, соответствующая максимуму на потенциальной кривой, была оптимизирована как переходное состояние (ПС). Соответствие полученной структуры седловой точки 1-го порядка подтверждалось расчетом колебательных частот в гармоническом приближении на том же уровне (получена одна мнимая колебательная мода, $34i \text{ cm}^{-1}$). Величину барьера оценивали как разницу энергий $\Delta E_{\text{tot}}^\ddagger$ между энергиями минимально-энергетического конформера и соответствующего ПС. Конформер **M01** переходит в **M02**, преодолевая максимальный барьер $\Delta E_{\text{tot}}^\ddagger = 8.83 \text{ кДж/моль}$. Уточнение $\Delta E_{\text{tot}}^\ddagger$ на уровне $\omega\text{B97M-V/def2-TZVPP//}\omega\text{B97X/def2-SVP}$ приводит к уменьшению высоты барьера до 4.58 кДж/моль . В любом случае, предсказанные величины барьеров незначительно превышают тепловую энергию [$RT(298) \approx 2.5 \text{ кДж/моль}$], что говорит о довольно слабо заторможенном внутреннем вращении имидазольных циклов вокруг связи N^1-C^1 и легкости конформационных переходов **M01**↔**M02** в дикатионе **5** при нормальных условиях. Вероятно, барьеры вращения имидазольных циклов в остальных дикатионах также невелики.

Аналогичным образом были получены зависимость потенциальной энергии от диэдрально-

го угла ϕ_2 ($N^1C^1C^2O$) для вращения фрагмента $\text{ImCH}_2(\text{CH}-)$ вокруг связи C^1-C^2 в мостике дикатиона **5** и соответствующий максимальный вращательный барьер (рис. 4). Локализация ПС и расчет колебательных частот в районе экстремума показал одну мнимую колебательную частоту ($76i \text{ cm}^{-1}$). Рассчитанная величина $\Delta E_{\text{tot}}^\ddagger = 43.68$ и 37.68 кДж/моль для уровней $\omega\text{B97X/def2-SVP}$ и $\omega\text{B97M-V/def2-TZVPP//}\omega\text{B97X/def2-SVP}$ соответственно, что существенно выше, чем в случае вращения имидазольных циклов вокруг связи N^1-C^1 .

Невысокие барьеры вращения ($< 16 \text{ кДж/моль}$) были идентифицированы ранее для бисимидазолиевых солей с алифатическими [43] и функционально замещенными [47] мостиками. В эксперименте незатрудненное (в масштабе времени ЯМР) вращение вокруг ординарных C–C и C–N связей наблюдалось для бисимидазолиевых солей с алифатическими мостиками $-(\text{CH}_2)_n-$ [44], в отличие от солей с мостиком $-\text{CH}_2\text{CHONCH}_2-$. Барьер $\sim 40 \text{ кДж/моль}$ не может служить основанием для затрудненного вращения при обычных условиях, которое наблюдается для солей с дикатионами **5** и **6**; очевидно, проведенный расчет не учитывает неких существенных обстоятельств.

Распределение молекулярного электростатического потенциала в дикатионах. Во всех дикатионах молекулярный электростатический потенциал (МЭП) для изоповерхности электрон-

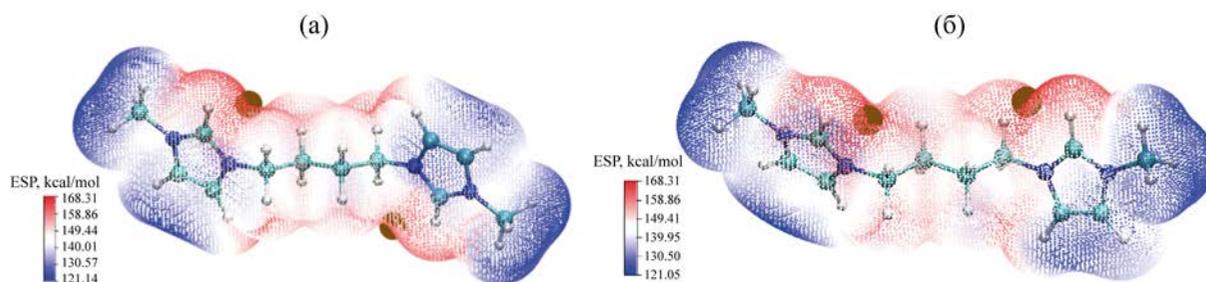


Рис. 5. Распределение молекулярного электростатического потенциала в дикатионе **3**. (а) конформеры **M01**, (б) **M02**. *Коричневые точки* – область наибольшего положительного потенциала.

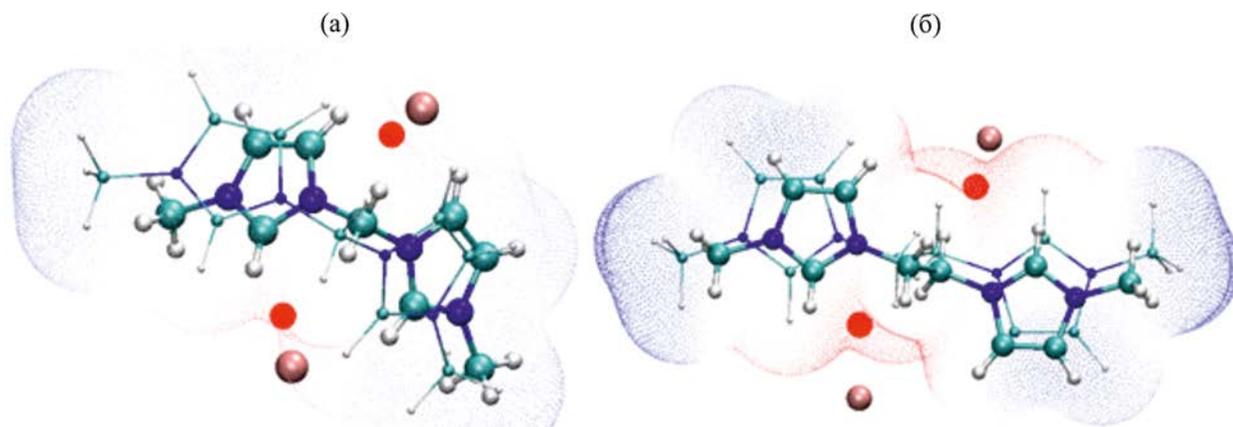


Рис. 6. Сопоставление расчетной структуры конформера **1 M02** с реальной кристаллической структурой дибромид бис(3-метилимидазолий-1-ил)метана [53] (а), расчетной структуры конформера **2 M02** с реальной кристаллической структурой дибромид бис(3'-метилимидазолий-1-ил)этана [54] (б). *Красным* выделены области наибольшего МЭП, *коричневым* – анионы брома.

ной плотности 0.001 а. е. положительный, однако распределен неравномерно (рис. 5); различия в потенциале отдельных участков молекулы составляют десятки килокалорий на моль. С увеличением длины мостика различия в потенциале отдельных участков молекулы (рис. S3–S5, см. Дополнительные материалы) уменьшаются. В кристаллах солей бисимидазолия сфероподобные галогенид-анионы тяготеют к размещению вблизи максимумов МЭП (рис. 6).

Как видно из рис. 5, 6, S3–S5, в расчетных структурах **1–4** с нефункционализированными мостиками $-(\text{CH}_2)_n-$ наибольший положительный потенциал сосредоточен вблизи атомов водорода C^2H имидазолиевых колец и ближайших атомов водорода мостиковых метиленовых групп. Вероятно, это один из факторов, вынуждающих имидазолиевые циклы располагаться максимально удаленно друг

от друга (тем самым вытягивая мостик в транс-идную конфигурацию) и поворачиваться перпендикулярно плоскости $\text{N}-\text{C}\dots\text{C}-\text{N}$ для структур **2–4** с мостиками длиннее одного метилена.

Отличающееся распределение найдено в дикатионах **5**. Для этой структуры максимум положительного потенциала локализован вблизи атома водорода гидроксила и метиленовых атомов водорода мостика (рис. 7).

В виртуальных средах с большей полярностью различия в поверхностном потенциале разных участков дикатиона **5** усиливаются (рис. S6, см. Дополнительные материалы). В конформерах дикатиона **6** МЭП распределен аналогичным образом (пример для конформера **M01** приведен на рис. S6); максимум положительного потенциала размещается вблизи атомов водорода гидроксила и метиленов мостика.

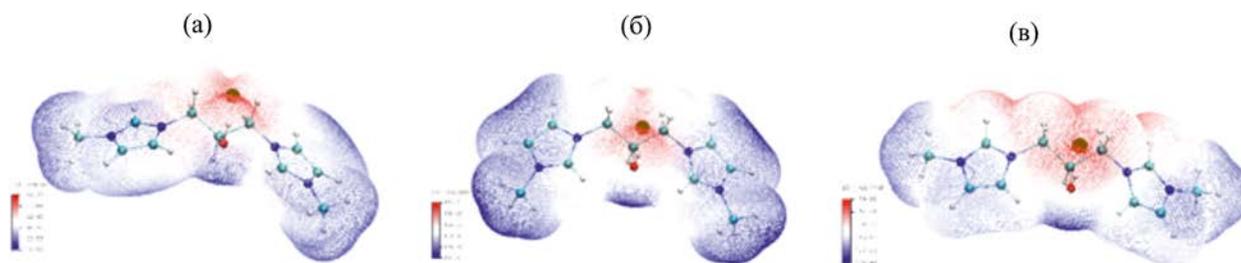


Рис. 7. Распределение молекулярного электростатического потенциала в дикатионе **5** в условном вакууме: **M01** (а), **M02** (б), **M03** (в).

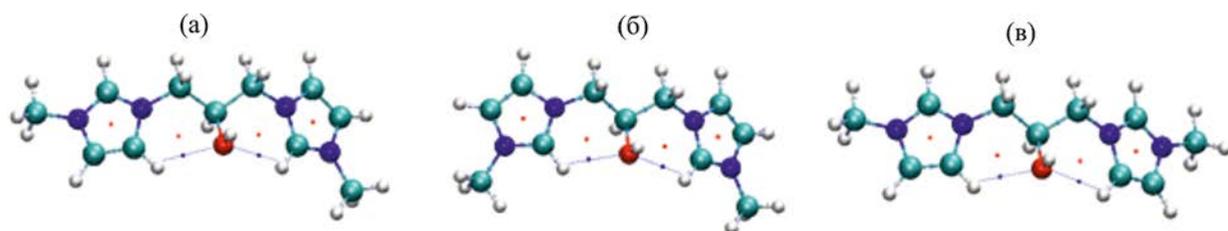


Рис. 8. Критические точки и пути связывания в конформерах **5 M01** (а), **M02** (б), **M03** (в). Синим цветом выделены атом азота, пути связывания и критические точки связывания (3,-1) для внутримолекулярных водородных связей C-H...OH; красным цветом выделены атомы кислорода и циклические критические точки (3,+1).

Распределение электронной плотности и связывающие взаимодействия в дикатионах.

Распределение электронной плотности в дикатионах **1–4** типично для ковалентно связанных соединений; для всех связей C–H и C–N выявлены пути связывания и критические точки связывания с сигнатурой (3,-1), для имидазолиевых циклов – циклические критические точки с сигнатурой (3,+1) (см. пример на рис. S7, см. Дополнительные материалы). Среди дикатионов **1–4** с нефункционализированными мостиками признаки дополнительных нековалентных взаимодействий выявлены только в конформере **M02** дикатиона **1**, в котором электронная плотность между близкорасположенными атомами водорода двух смежных имидазолиевых циклов (C^{5'}–H...H–C^{5'} 2.856Å) очень невелика (в минимуме 2.3×10^{-3} а. е., рис. S7), но распределение электронной плотности между атомами типично для пути связывания (рис. S8, см. Дополнительные материалы), и вторая компонента гессиана плотности отрицательна. Это взаимодействие аналогично взаимодействию двух ковалентно связанных атомов водорода [55, 56]. В рамках концепции редуцированного градиента плотности (RDG) [57, 58] эта область проявляется

как сходная с ван-дер-ваальсовым (очень слабым) аттрактивным взаимодействием (рис. S8). В дикатионах **5** отчетливо проявляются нековалентные взаимодействия C–H...OH (рис. 8), с участием атома кислорода гидроксила и фрагментов имидазолиевых циклов C²H и C⁵H (внутримолекулярные водородные связи).

Анализ другими методами (RDG) также выявляет внутримолекулярные водородные связи C–H...OH (пример для конформера **M01** дикатиона и **5**, рис. S9, см. Дополнительные материалы). Аналогичное распределение электронной плотности выявлено в конформерах дикатиона **6**; на рис. S10 приведен пример для конформера **M01** дикатиона **6** (см. Дополнительные материалы).

Плотность электронов $\rho(r)$ в критических точках связывания (3,-1) для внутримолекулярных связей в дикатионах **5** и **6** на порядок выше, чем для слабой диводородной связи H...H в конформере **M02** дикатиона **1**, однако на полтора порядка ниже соответствующих величин для типичных ковалентных связей; лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho(r)$ положителен, отношение $|V|/G$ близко к единице (табл. ST2, см. Дополнительные материалы). Такие значения типичны для взаимодействия

закрытых оболочек [59]. Вклад этих внутримолекулярных связей в энергию образования можно оценить по приближенному уравнению [60]:

$$E \text{ (хартри)} = 1/2V(r). \quad (1)$$

Результаты для дикатиона **5** приведены в табл. ST3 (см. Дополнительные материалы); эти оценки пересчитаны в кДж/моль для удобства сравнения. Другая оценка основана на корреляции энергии образования и плотности электронов в критической точке связывания [61] для всего набора водородно-связанных комплексов:

$$E \text{ (ккал/моль)} = -357.73\rho(r) + 2.6182. \quad (2)$$

Для выборки комплексов с участием несущих зарядов [61] доноров (акцепторов):

$$E \text{ (ккал/моль)} = -332.34\rho(r) - 1.0661. \quad (3)$$

Численные значения величины E (29.6–51.6 кДж/моль) приведены в табл. ST3 (см. Дополнительные материалы). Расчет энергии внутримолекулярных водородных связей по другим приближенным уравнениям [62] дает сходные численные величины (~ 30 кДж/моль), разброс которых также достаточно велик. Оценки по уравнениям (1)–(3) не отличаются высокой точностью [60, 61], но позволяют отнести эти взаимодействия к водородным связям средней силы, пренебрегать которыми нет оснований. Эти водородные связи «скручивают» молекулу дикатионов **5** и **6** в конформации, отличные от характерных для дикатионов **2–4**, с их перпендикулярной ориентацией имидазольных циклов относительно плоскости углеродных атомов мостика (см. выше). Из-за них же, по-видимому, максимум МЭП смещен от имидазольных атомов водорода к гидроксильному (рис. 7).

Спектры ЯМР. Спектры ЯМР ^1H солей **7–10** выглядят необычно сложными для системы из небольшого числа атомов, и отнесение сигналов может быть поставлено под сомнение; в таких случаях может оказаться полезным сопоставить теоретически рассчитанные спектры с экспериментальными. Расчет спектров ЯМР достаточно широко применяется при анализе сложных спиновых систем [45], однако примеров использования расчета применительно к бисимидазольным солям в литературе очень мало [47]; эффективность

расчетных подходов не самоочевидна и требует обоснования.

Спектры ЯМР дикатионов 1 и 2: расчет и эксперимент. Для проверки эффективности используемого подхода (расчет и сопоставление с экспериментом) был произведен расчет спектров дикатионов с моно- и диметиленовым мостиком **1** и **2**; спектры реальных бисимидазольных солей с такими дикатионами наиболее просты, и их интерпретация не вызывает сомнений. В табл. ST4 (см. Дополнительные материалы) представлены расчетные (для воды и хлороформа) конформационно усредненные химические сдвиги ядер с полуцелыми спинами дикатионов **1** с экспериментально определенными в различных растворителях химическими сдвигами протонов дибромида **7**. Расчетные значения химических сдвигов ^1H и ^{13}C мало отличаются для воды и хлороформа, хотя эти растворители резко отличаются по диэлектрической проницаемости/полярности и способности сольватировать ионные частицы. По этой причине расчет спектров ЯМР дикатиона **2** произведен только для хлороформа. В табл. ST5 (см. Дополнительные материалы) результаты сопоставлены с экспериментальными данными для дибромида **8**. Как видно из данных табл. ST4 и ST5, расчетные химические сдвиги ^1H дикатионов **1** и **2** в условном хлороформе близки к экспериментальным значениям для атомов водорода в положениях 4 и 5 имидазольных циклов в сильно диссоциирующих растворителях (диметилсульфоксид, вода); наибольшие отличия наблюдаются как раз для реального хлороформа. Вероятно, это связано с преимущественной координацией галогенид-аниона в областях наибольшего положительного потенциала (рис. 6), сосредоточенного вблизи C^2H и водородов мостика (для этих дикатионов). Расчетные химические сдвиги ^{13}C для имидазольных атомов углерода выглядят явно завышенными, тогда как для алкильных фрагментов вполне правдоподобны; отличия от экспериментальных сопоставимы с разбросом собственно экспериментальных, обусловленным разными условиями записи спектра. Это обстоятельство позволяет рассчитывать на правдоподобную оценку (в расчете) химических сдвигов в солях с гидроксилсодержащим мостиком (кроме самого гидроксила).

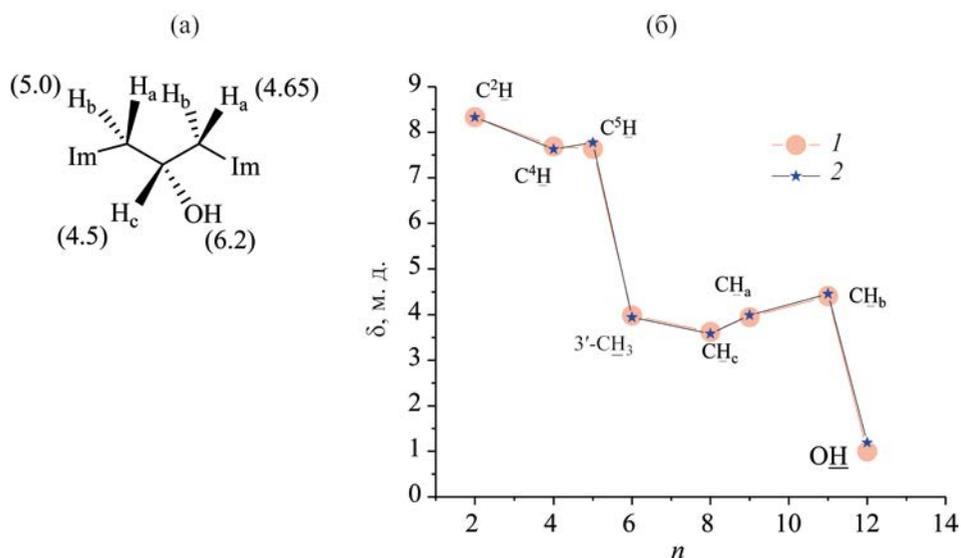


Рис. 9. Отнесение сигналов мостиковых протонов в спектре ЯМР 1H дихлорида **9** в $CDCl_3$ (а) и сопоставление расчетных химических сдвигов 1H дикатиона **5** (усредненные по трем изомерам **M01**, **M02** и **M03**) в хлороформе и воде (б). 1 – $CDCl_3$ расчет, 2 – D_2O эксперимент.

Сравнение расчетных и экспериментальных спектров ЯМР для солей с 2-гидроксипропановым мостиком. Для солей с 2-гидроксипропановым мостиком кристаллические структуры неизвестны, поэтому результаты непрямых структурных методов (спектральных, расчетных) представляют наибольший интерес. Рассчитанные для свободных дикатионов **5** спектры ЯМР 1H и ^{13}C в воде и хлороформе сопоставлены (табл. ST6, см. Дополнительные материалы) со спектрами реальных дихлоридов 1,3-бис(3'-нонилимидазол-1'-ил)-2-гидроксипропана **9** и 1,3-бис(3'-октилимидазол-1'-ил)-2-гидроксипропана **12** [63], а также дибрида 1,3-бис(3'-додецилимидазол-1'-ил)-2-гидроксипропана **13** [64]. Отнесение сигналов приведено на рис. 9.

Рассчитанные величины химических сдвигов 1H для условных хлороформа и воды (среды, резко отличающиеся по диэлектрической проницаемости, полярности и склонности стабилизировать ионные частицы) незначительно отличаются друг от друга (рис. 9, табл. ST6); вероятно, так же незначительно они отличаются и для ДМСО. Химический сдвиг гидроксильного протона в расчете резко отличается от экспериментального; по-видимому, расчет резонанса OH без учета координа-

ции с противоанионом и другими нуклеофилами – компонентами среды – не имеет смысла. Столь малая чувствительность по отношению к виртуальной среде позволяет сравнивать экспериментальные спектры в хлороформе и ДМСО с расчетными спектрами в воде. Отличия для ДМСО весьма существенны, однако для хлороформа они еще больше (рис. 10).

Различия расчетных и экспериментальных химических сдвигов 1H в воде гораздо меньше (рис. 10). Хорошее соответствие расчетных и экспериментально определенных химических сдвигов 1H для дикатиона **5** и дихлорида **9** в D_2O (несколько худшее – для $CDCl_3$ и $DMCO-d_6$) позволяет сделать вывод, что в воде состояние дихлоридов в наибольшей степени приближается к свободным ионам. Вероятно, в малополярном хлороформе эти соли существуют в виде ионных агрегатов, подобно многим другим солям имидазолия [32, 34, 50]. Координация противоанионов наиболее вероятна по гидроксилу и C^2H . Результаты расчета не противоречат ранее сделанным отнесениям сигналов мостиковых протонов для бисимидазолиевых солей с 2-гидроксипропановым мостиком (дихлорида **12** [63] и дибрида **13** [64]), основанным на анализе мультиплетности протонных резонансов,

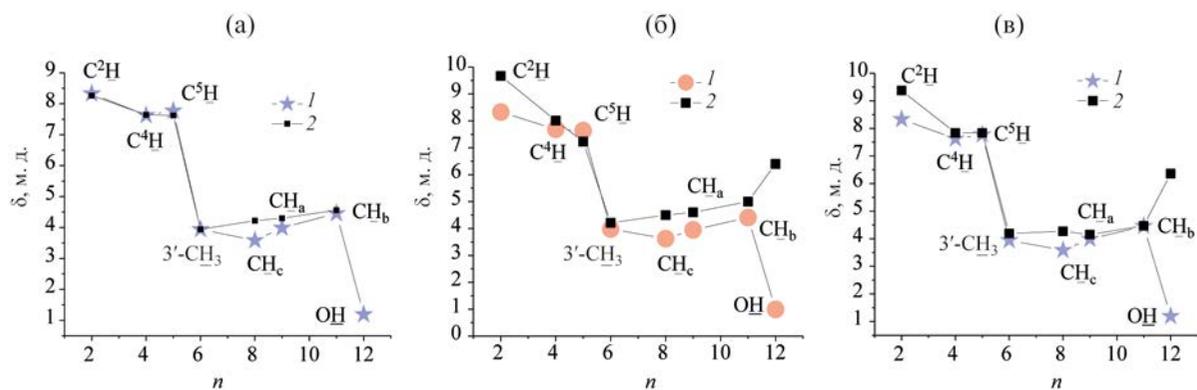


Рис. 10. Сопоставление расчетных (хлороформ, 1) и экспериментально определенных (2) химических сдвигов 1H для дикатиона **5** и дихлорида **9** в ДМСО- d_6 (а) и $CDCl_3$ (б), сопоставление расчетных (1) и экспериментально определенных (2) химических сдвигов 1H для дикатиона **5** и дихлорида **9** в D_2O (в).

однако позволяют сделать серьезные уточнения относительно структуры дикатионов и состояния их солей в растворе.

Спектры ЯМР ^{13}C в ДМСО- d_6 дихлорида **9** и дибромида **10** практически неотличимы (рис. S11, см. Дополнительные материалы). Надо полагать, влияние противоиона на скелет тяжелых атомов (геометрию молекулы) в растворе невелико. Спектры ЯМР ^{13}C дихлорида **9** в хлороформе, ДМСО и воде различаются (рис. S12, см. Дополнительные материалы) незначительно. Вероятно, скелет и, возможно, преимущественная конфигурация сохраняются в этих сильно различающихся растворителях. Спектры ЯМР 1H дихлорида **9** в хлороформе, ДМСО и воде различаются в большей степени (рис. S13, см. Дополнительные материалы). Сигнал гидроксильного протона не регистрируется в воде вследствие быстрого дейтериеобмена с растворителем, но отчетливо виден как дублет в $CDCl_3$ и ДМСО- d_6 (рис. S14, см. Дополнительные материалы). Судя по ширине этого сигнала в хлороформе (>20 Гц на полувысоте), он представляет собой суперпозицию нескольких (или множества) обменивающихся форм. Напротив, в ДМСО этот узкий дублет расколот почти до нулевой линии, при не очень большой 3J 6 Гц. Сигналы мостиковых протонов в воде и ДМСО накладываются на сигналы α -метиленовых протонов алкильного хвоста, что препятствует анализу тонкой структуры всех резонансов. Однако сигнал водорода H_b (син-перипланарного по отношению к метиновому

атому водорода H_c , рис. 9) отчетливо различим как дублет (в воде) или дублет дублетов (в ДМСО) в слабом поле относительно других водородов мостика (рис. S14, см. Дополнительные материалы). В хлороформе все протоны мостика резонируют как отдельно стоящие мультиплеты (рис. S14), и все константы спин-спинового взаимодействия легко определить без применения специальных процедур. Двумерные спектры HSQC подтверждают отнесение сигналов всех ядер мостика (рис. S15, см. Дополнительные материалы). Во всех растворителях химические сдвиги ядер ^{13}C возрастают в порядке $\underline{C}H_2$, хвост $<$ $\underline{C}H_2$, мостик $<$ $\underline{C}H(OH)$; в воде и ДМСО они смещены в сильное поле по сравнению с хлороформом, как и сигналы соответствующих атомов водорода. Менее определенные выводы следуют из анализа спектров имидазолиевых фрагментов. Совершенно однозначно и во всех растворителях регистрируются только сигналы углерода и водорода $C^2(H)$ -фрагмента, наиболее слабополюные. В расчете порядок возрастания химического сдвига (смещение в слабое поле) $C^5(H) <$ $C^4(H)$ как для углерода, так и для водорода. Это соответствует литературным данным по отнесению сигналов в спектрах бисимидазолиевых солей [12]. Результаты двумерной спектроскопии HSQC не противоречат такому выводу (рис. S16, см. Дополнительные материалы). Записанные в идентичных условиях (тяжелая вода, 24°C) спектры ЯМР 1H дигалогенидов **9** и **10** и диоксалата 1,3-бис(имидазол-1'-ил)-2-гидроксипропана **11** отличаются

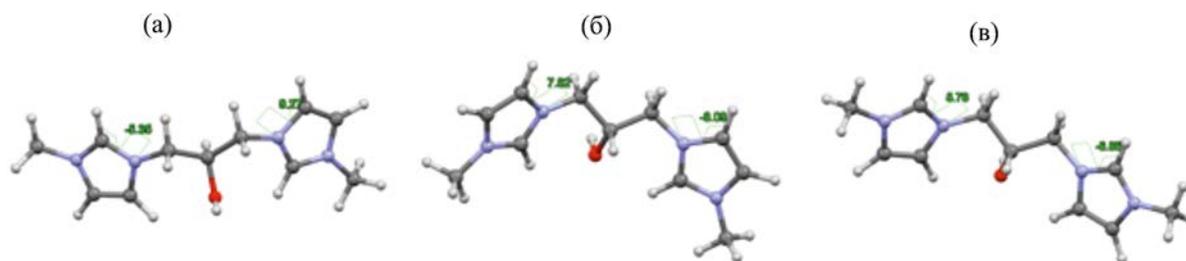


Рис. 11. Двугранные углы водородов H_a (син-перипланарных по отношению к метиновому атому водорода) метиленовых групп дикатиона **5** по отношению к имидазольевым кольцам (а) **M01**, (б) **M02**, (в) **M03**.

очень мало в области сигналов мостика (рис. S17, см. Дополнительные материалы). Рассмотрение спектров ЯМР дигалогенидов **9** и **10** в различных растворителях (рис. S11–S17, см. Дополнительные материалы) и сопоставление со спектрами диоксалата **11** (рис. S17) не оставляет сомнений в том, что центральный фрагмент этих соединений устроен очень близким (или идентичным) образом (рис. 9). Из анализа спектров ЯМР бисимидазольевых солей с 2-гидроксипропановым мостиком однозначно следует, что центральная часть молекулы представляет собой жесткую конструкцию (в отличие от солей с полиметиленовыми мостиками). В отсутствие свободного вращения энантиотопные атомы водорода H_a и H_b метиленовых групп мостика (рис. 11) становятся магнитно неэквивалентными и резонируют при различающейся напряженности поля. Синперипланарный (по отношению к метиновому атому водорода) атом водорода H_b метиленовой группы попадает в зону действия кольцевого тока π -системы имидазола (этот протон лежит в плоскости имидазольевого кольца, рис. 11), и его сигнал смещается в слабое поле. Как следствие, различия в химических сдвигах атомов водорода, принадлежащих одной метиленовой группе, могут превышать 100 Гц.

Жесткость конструкции, как это следует из расчета и сопоставления спектров дигалогенидов **9** и **10** и диоксалата **11**, является внутренним свойством бисимидазолил-2-гидроксипропанового скелета, а не следствием координации с противоанионом, как это предполагалось ранее [63, 64]. Эта жесткость в некоторой степени обусловлена внутримолекулярными водородными связями $C-H \cdots OH$. Аналогичные внутримолеку-

лярные водородные связи $C-H \cdots OH$ были выявлены ранее в дикатионах бис-1,3-(3'-метилимидазол-1'-ил)-2-гидроксипропана [47]; вероятно, склонность к подобным взаимодействиям является общим свойством бисимидазольевых солей, содержащих гетероатомные функциональные заместители в мостике.

Образование цикла вообще можно рассматривать как фактор повышения жесткости конструкции (уменьшения лабильности полиметиленовой цепочки) в соединениях бисимидазолия. Протоны каждого метиленового звена магнитно эквивалентны в бисимидазолилалканах, бисимидазольевых солях с полиметиленовым мостиком, и в бискарбенах (продуктах депротонирования по положению 2 имидазольного цикла), как и в двухъядерном комплексе бискарбена [65] с диметил-(триметилфосфин)никелем. Однако в циклических моноядерных комплексах бискарбенов эта эквивалентность нарушается очень часто [66, 7], что объясняют ограничением подвижности метиленовых звеньев; температуры коалесценции и барьеры конформационных переходов варьируют в широких пределах [7].

Отличия в распределении МЭП дикатионов помогают объяснить различия в реакционной способности мицеллярных систем, построенных на их основе. В щелочном гидролизе сложных эфиров бисимидазольевые соли с гидроксилсодержащим мостиком проявляют более высокую каталитическую активность [14], нежели бисимидазольевые соли с алифатическим мостиком [26]. Возможно, это обусловлено более высокой сорбцией нуклеофила (HO^-) в мицеллярную псевдофазу за счет гидроксильной группы с высоким положитель-

ным потенциалом (рис. 7). Если регулярность и предсказуемость размещения анионов в структуре бисимидазолиевых солей (рис. 6) сохраняется и в расплаве, это открывает возможность использования их в качестве электролита для источников тока с анионной проводимостью [67], характеризующихся возможностью тонкой регулировки размещения носителей тока в пространстве, их подвижности и в целом электропроводности.

Выявленные в расчете и эксперименте особенности строения бисимидазолиевых катионов поддерживают выдвинутую ранее концепцию существенно разной организации длинноцепочечных бисимидазолиевых солей как строительных блоков [44] для надмолекулярных агрегатов в водных растворах и в расплавах: бисимидазолиевые соли с нечетным числом атомов углерода в мостике склонны образовывать U- и V-образные подструктуры, тогда как бисимидазолиевые соли с четным числом атомов углерода в мостике тяготеют к образованию Z-образных подструктур (конформеров).

Расчеты в приближении ω B97X/def2SVP адекватно воспроизводят геометрию бис-имидазолиевых дикатионов с короткими алифатическими мостиками. Выявленные в расчете наиболее энергетически выгодные конформации дикатионов правдоподобно передают совокупность конформационных предпочтений в растворе.

Найденное в расчете распределение молекулярного электростатического потенциала успешно предсказывает локализацию сферических анионов в кристаллах солей. Это же распределение МЭП ответственно за преимущественно вытянутую (трансоидную) конфигурацию алкиленовых мостиков в растворе и твердой фазе.

α,ω -Алкиленовые мостики бисимидазолиевых солей конформационно подвижны; в жидкой фазе вращение вокруг ординарных C–C и C–N связей происходит быстро в шкале времени ЯМР. Напротив, 2-гидроксипропилен-1,3-овый мостик ведет себя как жесткая структура. Распределение электронной плотности в 1,3-бисимидазолил-2-гидроксипропановом дикатионе однозначно указывает на существование двух внутримолекулярных водородных связей C–H \cdots OH с участием кислорода гидроксила и C–N фрагментов имидазолиевых циклов. Вероятно, эти внутримолекулярные водо-

родные связи поддерживают жесткую конфигурацию 2-гидроксипропанового мостика, с затрудненным (в масштабе времени ЯМР) вращением вокруг ординарных связей. Затрудненное вращение в производных 1,3-бисимидазолил-2-гидроксипропана является внутренним свойством 2-гидроксипропилен-1,3-ового скелета, не связанным с влиянием противоаниона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рутинные спектры ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре Bruker Avance II (9.4 Т, 400 МГц для протонов) с использованием стандартного набора параметров при 24°C. Внутренний стандарт – тетраметилсилан (для CDCl_3). Для растворов в D_2O и $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ в качестве стандарта использован сигнал остаточных протонов растворителя. Двумерные эксперименты HSQC и COSY проведены с использованием стандартных процедур hsqcgpph и cosygprqf из библиотеки программ TopSpin 2.0, обработка сигналов спада свободной индукции – в TopSpin 3.6.1.

Коммерчески доступные органические растворители использовали без дополнительной очистки. Воду для финальных операций дважды перегоняли, ее характеристики приведены в [44]. Синтез и очистка вспомогательных реагентов и промежуточных продуктов описаны в [68]. Синтез, выделение и характеристики дигалогенидов бисимидазолия 7–10 подробно описаны в работе [44].

Диоксалат 1,3-бис(имидазол-1-ил)-2-гидроксипропана (11). Навеску имидазола (2.70 г, 4.0×10^{-2} моль) растворяли в смеси ДМСО (12 мл) и грубо растертого едкого кали (2.70 г, 4.8×10^{-2} моль) при перемешивании и легком нагревании. К остывшей смеси приливали 2 мл 1,3-дихлорпропан-2-ола (2.68 г, 2.08×10^{-2} моль) порциями по 0.5–1 мл при перемешивании в течение 15 мин. Смесь при этом разогревается до 54°C, и температура начинает снижаться. Через полчаса реакционную массу нагревали до 70°C, и оставляли на сутки. Остывшую вязкую массу растирали с ацетонитрилом (40 мл) при нагревании до 50°C, отделившийся осадок отфильтровывали через складчатый фильтр, промывали ацетонитрилом (2×10 мл). К бледно-желтому фильтрату приливали раствор дигидрата щавелевой кислоты (5.22 г, 4.14×10^{-2} моль) в метаноле (10 мл). Выпавший оса-

док отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали метанолом (2×10 мл), сушили на воздухе. Выход 4.08 г (55%), белый тонкий порошок. Для очистки перекристаллизовывали из уксусной кислоты (20 мл), осадок промывали метанолом (5 мл), сушили при нагревании до 110°C в сушильном шкафу. Спектр ЯМР ^1H (D_2O), δ , м. д.: 8.66 уш. с (2H), 7.41 т (J 1.7 Гц), 7.37 т (J 1.7 Гц), 4.44 д. д (J 2.6, 14.1 Гц), 4.25 т. т (J 2.6, 8.8 Гц), 4.13 д. д (J 8.8, 14.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ_{C} , м. д.: 164.92, 134.65, 121.66, 119.21, 67.55, 51.09. Спектр ЯМР HSQC (D_2O), δ , м. д.: кросс-пики 8.6–134.6, 7.4–121.6, 7.3–119.2, 4.4–51, 4.1–51, 4.2–67.5. Найдено, %: С 42.01; Н 4.15; N 15.01. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_9$. Вычислено, %: С 42.05; Н 4.07; N 15.09.

Свободное основание 1,3-бис(имидазол-1-ил)-2-гидроксипропана выделяли из диксалата реакцией с водным раствором щелочи. Желтое масло; получить в чистом виде пока не удалось. Спектр ЯМР ^1H (D_2O), δ , м. д.: 7.53 уш. с (2H), 7.04 уш. с (2H), 6.90 уш. с (2H), 4.14–4.04 м (3H), 3.86 д. д (J 8.5, 15.1 Гц).

Все расчеты в рамках теории функционала плотности выполнены с пакетом ORCA 5.0.1 [73]. Предварительный конформационный поиск устойчивых конформеров дикатионов бисимидазолиевых солей на полуэмпирическом уровне PM6 был описан в работе [44]. Равновесные геометрические параметры наиболее стабильных конформеров оптимизировали в основном состоянии, в газовой фазе, с использованием гибридного функционала ωB97X [70], основного и вспомогательного базисных наборов def2-SVP и def2/J [71, 72] и приближения Split-RJ [73] для аппроксимации кулоновских интегралов (табл. 1). Геометрия конформеров **1–6** была оптимизирована также с учетом влияния виртуальных растворителей (вода, ϵ 80.4, хлороформ, ϵ 4.9), применяя континуальную модель сольватации C-PCM [74] со схемой гауссовского заряда и ван-дер-ваальсовым типом полости (GVDW) [75, 76]. Для всех оптимизированных структур на том же уровне были рассчитаны частоты гармонических колебаний в целях подтверждения истинности минимумов потенциальной энергии (отрицательных значений не обнаружено) и определения термических поправок к энергии Гиббса (G). Величины свободной энергии Гиббса, необходимые для определения

относительного содержания конформеров согласно распределению Больцмана, были получены на основе одноточечных расчетов (включая соответствующий неявный растворитель, модель C-PCM) электронных энергий более высокого уровня $\omega\text{B97M-V/def2-TZVPP}$ и термических поправок из соответствующих $\omega\text{B97X/def2SVP}$ -расчетов (Табл. 2). Гибридный функционал $\omega\text{B97M-V}$ [77] с разделением по диапазонам и поправкой на дисперсию VV10 [78] рекомендован в исследовании [79] как один из лучших для общей термодинамики, внутри- и межмолекулярных нековалентных взаимодействий, включая также галогеновые связи и взаимодействия с ионными частицами на основе тестирования обширной эталонной базы данных GMTKN55. В этих расчетах использовали трехэкспоненциальный валентно-расщепленный основной базис def2-TZVPP с добавлением поляризационных функций [71, 72]. Для аппроксимации кулоновских и обменных интегралов применялось приближение RIJCOSX с соответствующим дополнительным базисом [80, 81].

Относительное содержание конформеров в смеси при 298 К оценено по уравнению Больцмана (4).

$$p_i = \frac{\exp\left(\frac{-G_i}{RT}\right)}{\sum_j \exp\left(\frac{-G_j}{RT}\right)}, \quad (4)$$

где ΔG_i – разность энергий Гиббса i -го и наиболее стабильного конформера, \sum_j – суммирование по всем членам ансамбля; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная.

Теоретические расчеты спектров ЯМР проведены в приближении GIAO [82, 84], с использованием функционала $\omega\text{B97M-V}$ и базисного набора pcSseg-2, разработанного для расчетов химических сдвигов [84], в сочетании с моделью сольватации C-PCM на основе геометрии конформеров дикатионов бисимидазолиевых солей, оптимизированных с включением соответствующего неявного растворителя (вода, хлороформ) на уровне $\omega\text{B97X/def2SVP}$. Для определения химических сдвигов в качестве эталона использованы усредненные значения экранирования соответствующих атомов

тетраметилсилана как стандарта, рассчитанные на том же уровне и той же виртуальной среде, что и для бисимидазолиевых солей. Последующее усреднение сигнала эквивалентных протонов проводили с учетом больцмановского распределения конформеров. Конформационно-взвешенные спектры ЯМР генерированы с помощью пакета Multiwfn v.3.8 [85]. В этом же пакете рассчитаны распределение молекулярного электростатического потенциала [86]), локализованы критические точки и пути связывания в рамках теории Бэйдера [87], а также области нековалентного взаимодействия в рамках концепции редуцированного градиента плотности RDG [88].

Для визуального представления результатов использованы приложения Jmol [89] и VMD [90].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Михайлов Василий Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4184-1805>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X23060033 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Albrecht M., Miecznikowski J.R., Samuel A., Faller J.W., Crabtree R.H.* // *Organometallics* 2002. Vol. 21 P. 3596. doi 10.1021/om020338x
2. *Okuyama K., Sugiyama J., Nagahata R., Asai M., Ueda M., Takeuchi K.* // *J. Mol. Catal. (A)*. 2003. Vol. 203. N 1–2. P. 21. doi 10.1016/S1381-1169(03)00281-4
3. *Mata J.A., Chianese A.R., Miecznikowski J.R., Poyatos M., Peris E., Faller J.W., Crabtree R.H.* // *Organometallics*. 2004. Vol. 23. P. 1253. doi 10.1021/om034240+
4. *Lee H.M., Lu C.Y., Chen C.Y., Chen W.L., Lin H.C., Chiu P.L., Cheng P.Y.* // *Tetrahedron*. 2004. Vol. 60. N 27. P. 5807. doi 10.1016/j.tet.2004.04.070
5. *Jin C.-M., Twamley B., Shreeve J.M.* // *Organometallics*. 2005. Vol. 24. N 12. P. 3020. doi 10.1021/om050210q
6. *Ahrens S., Zeller A., Taige M., Strassner T.* // *Organometallics*. 2006. Vol. 25. N 22. P. 5409. doi 10.1021/om060577a
7. *Scherg T., Schneider S.K., Frey G.D., Schwarz J., Herdtweck E., Herrmann W.A.* // *Synlett*. 2006. Vol. 18. P. 2894. doi 10.1055/s-2006-951539
8. *Cebollada A., Vellé A., Sanz Miguel P.J.* // *Acta Crystallogr. (C)*. 2016. Vol. 72. P. 456. doi 10.1107/S2053229616006781
9. *Wang C., Liu J., Tian Z., Tian M., Tian L., Zhao W., Liu Z.* // *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46. P. 6870. doi 10.1039/C7DT00575J
10. *Charra V., Frémont P., Braunstein P.* // *Coord. Chem. Rev.* 2017. Vol. 341. P. 53. doi 10.1016/j.ccr.2017.03.007
11. *Zhao Q., Meng G., Nolan S.P., Szostak M.* // *Chem. Rev.* 2020. Vol. 120. P. 1981. doi 10.1021/acs.chemrev.9b00634
12. *Claramunt R.M., Elguero J., Meco T.* // *J. Heterocycl. Chem.* 1983. Vol. 20. P. 1245. doi 10.1002/jhet.5570200519
13. *Bhadani A., Misono T., Singh S., Sakai K., Sakai H., Abe M.* // *Adv. Coll. Interface Sci.* 2016. Vol. 231. P. 36. doi 10.1016/j.cis.2016.03.005
14. *Кушназарова Р.А., Миргородская А.Б., Михайлов В.А., Белоусова И.А., Зубарева Т.М., Прокопьева Т.М., Волошина А.Д., Амерханова С.К., Захарова Л.Я.* // *ЖОХ*. 2022. Т. 92. С. 630–639. doi 10.31857/S0044460X22040072; *Kushnazarova R.A., Mirgorodskaya A.B., Mikhailov V.A., Belousova I.A., Zubareva T.M., Prokop'eva T.M., Voloshina A.D., Amerhanova S.K., Zakharova L.Ya.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2022. Vol. 92. P. 659. doi 10.1134/S1070363222040077
15. *El Seoud O.A., Keppeler N., Malek N.I., Galgano P.D.* // *Polymers*. 2021. Vol. 13. P. 1100. doi 10.3390/polym13071100
16. *Buettner C.S., Cognigni A., Schröder C., Bica-Schröder K.* // *J. Mol. Liq.* 2022. Vol. 347. Art. 118160. doi 10.1016/j.molliq.2021.11816
17. *Voloshina A.D., Gumerova S.K., Sapunova A.S., Kulik N.V., Mirgorodskaya A.B., Kotenko A.A., Prokopyeva T.M., Mikhailov V.A., Zakharova L.Ya., Sinyashin O.G.* // *BBA Gen. Sub.* 2020. Vol. 1864. Art. 129728. doi 10.1016/j.bbagen.2020.129728
18. *Guglielmero L., Mezzetta A., Guazzelli L., Pomelli C.S., D'Andrea F., Chiappe C.* // *Front. Chem.* 2018. Vol. 6. art. 612. doi 10.3389/fchem.2018.00612
19. *Yang M., Stappert K., Mudring A.-V.* // *J. Mater. Chem. (C)*. 2014. Vol. 2. P. 458. doi 10.1039/C3TC31368A
20. *Lee M., Choi U.H., Wi S., Slebodnick C., Colby R.H., Gibson H.W.* // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21. P. 12280. doi 10.1039/C1JM10995B

21. *Chae H., Lee Y.-H., Yang M., Yoon W.-J., Yoon D.K., Jeong K.-U., Song Y.H., Choi U.H., Lee M.* // RSC Adv. 2019. Vol. 9. P. 3972. doi 10.1039/C8RA09208G
22. *Hammond O.S., Mudring A.-V.* // Chem. Commun. 2022. Vol. 58. P. 3865. doi 10.1039/d1cc06543b
23. *Goossens K., Lava K., Bielawski C.W., Binnemans K.* // Chem. Rev. 2016. Vol. 116. P. 4643. doi 10.1021/cr400334b
24. *Kapernaum N., Lange A., Ebert M., Grunwald M.A., Haege C., Marino S., Zens A., Taubert A., Giesselmann F., Laschat S.* // ChemPlusChem. 2022. Vol. 87. Art. e202100397. doi 10.1002/cplu.202100397
25. *Sirigiri N., Chen F., Forsyth C.M., Yunis R., O'Dell L., Pringle J.M., Forsyth M.* // Mater. Today Phys. 2022. Vol. 22. Art. 100603. doi 10.1016/j.mtphys.2022.100603
26. *Prokop'eva T.M., Mirgorodskaya A.B., Belousova I.A., Zubareva T.M., Turovskaya M.K., Razumova N.G., Gaidash T.S., Mikhailov V.A.* // Chem. Safety. 2021. Vol. 5. P. 8. doi 10.25514/CHS.2021.2.20001
27. *Pandolfi F., Bortolami M., Feroci M., Fornari A., Scarano V., Rocco D.* // Materials. 2022. Vol. 15. art. 866. doi 10.3390/ma15030866
28. *Lee M., Lee Y.-H., Park J.H., Choi U.H.* // Org. Electronics. 2017. Vol. 48. P. 241. doi 10.1016/j.orgel.2017.06.004
29. *Ray A., Saruhan B.* // Materials. 2021. Vol. 14. art. 2942. doi 10.3390/ma14112942
30. *Kim E., Han J., Ryu S., Choi Y., Yoo J.* // Materials. 2021. Vol. 14. Art. 4000. doi 10.3390/ma14144000
31. *Zhou W., Zhang M., Kong X., Huang W., Zhang Q.* // Adv. Sci. 2021. Vol. 8. Art. 2004490. doi 10.1002/advs.202004490
32. *Hayes R., Warr G.G., Atkin R.* // Chem. Rev. 2015. Vol. 115. P. 6357. doi 10.1021/cr500411q
33. *Philippi F., Welton T.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. Vol. 23. P. 6993 doi 10.1039/D1CP00216C
34. *Wang Y.-L., Li B., Sarman S., Mocci F., Lu Z.-Y., Yuan J., Laaksonen A., Fayer M.D.* // Chem. Rev. 2020. Vol. 120. P. 5798. doi 10.1021/acs.chemrev.9b00693
35. *Mandai T., Masu H., Seki H., Nishikawa K.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 2012. Vol. 85. P. 599. doi 10.1246/bcsj.20120018
36. *Tadesse H., Blake A.J., Champness N.R., Warren J.E., Rizkallah P.J., Licence P.* // CrystEngComm. 2012. Vol. 14. P. 4886. doi 10.1039/c2ce25106j
37. *Huang R.T.W., Rondla R., Wang W.-J., Lin I.J.B.* // J. Mol. Liq. 2017. Vol. 242. P. 1285. doi 10.1016/j.molliq.2017.07.088
38. *Majhi D., Dvinskikh S.V.* // Sci. Rep. 2021. Vol. 11. Art. 5985. doi 10.1038/s41598-021-85021-y
39. *Serva A., Migliorati V., Lapi A., Aquilanti G., Arcovito A., D'Angelo P.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. Vol. 18. P. 16544. doi 10.1039/c6cp01557c
40. *Mo Y.* // WIREs Comp. Mol. Sci. 2011. Vol. 1. P. 164. doi 10.1002/wcms.22
41. *Kirschner K.N., Heiden W., Reith D.* // ACS Omega. 2018. Vol. 3. P. 419. doi 10.1021/acsomega.7b01367
42. *Gougoula E., Medcraft C., Heitkämper J., Walker N.R.* // J. Chem. Phys. 2019. Vol. 151. Art. 144301. doi 10.1063/1.5119997
43. *Leclercq L., Schmitzer A.R.* // Cryst. Growth Des. 2011. Vol. 11. P. 3828. doi org/10.1021/cg200381f
44. *Zabolotniy A.A., Trush E.N., Zarechnaya O.M., Mikhailov V.A.* // J. Ionic Liq. 2022. Vol. 2. Art. 100045. doi 10.1016/j.jil.2022.100045
45. *Nazarski R.B.* // Tetrahedron Lett. 2021. Vol. 71. Art. 152548. doi 10.1016/j.tetlet.2020.152548
46. *Sun H., Zhang D., Liu C., Zhang C.* // J. Mol. Struct. THEOCHEM. 2009. Vol. 900. P. 37. doi 10.1016/j.theochem.2008.12.024
47. *Заречная О.М., Гребенюк С.А., Хилько С.Л., Мухайлов В.А.* // В сб: Структура и динамика молекулярных систем. М.: ИФХЭ РАН, 2017. Вып. XXIV. С. 111.
48. *Martins F.A., Zeoly L.A., Cormanich R.A., Freitas M.P.* // Tetrahedron. 2018. Vol. 74. P. 880. doi 10.1016/j.tet.2018.01.008
49. *Allen F.H., Watson D.G., Brammer L., Orpen A.G., Taylor R.* // Int. Tables Cryst. 2006. Vol. C. P. 790. doi 10.1107/97809553602060000621
50. *Bent H.A.* // Chem. Rev. 1968. Vol. 68. p. 587. doi: 10.1021/cr60255a003
51. *Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М.* // Усп. хим. 1995. Т. 64. С. 446; *Zefirov Yu.V., Zorkii P.M.* // Russ. Chem. Rev. 2007. Vol. 64. P. 415. doi 10.1070/RC1995v064n05ABEH000157
52. *Rowland R. S., Taylor R.* // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 7384 doi 10.1021/jp953141+
53. *Liu J., Wei X., Wei Z., Liu J., Zheng L.* // Acta Crystallogr. (E). 2009. Vol. 65. P. o2027. doi 10.1107/S1600536809028967
54. *Chen Y., Song W., Xu J., Cui R., Tian D.* // Acta Crystallogr. (E). 2009. Vol. 65. P. o2454. doi 10.1107/S1600536809036009
55. *Matta C.F., Hernández-Trujillo J., Tang T.-H., Bader R.F.W.* // Chemistry. 2003. Vol. 9. P. 1940. doi 10.1002/chem.200204626
56. *Della Porta P., Zanasi R., Monaco G.* // J. Comput. Chem. 2015. Vol. 36. P. 707. doi 10.1002/jcc.23841
57. *Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sánchez P., Contreras-García J., Cohen A.J., Yang W.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. Vol. 132. P. 64. doi 10.1021/ja100936w
58. *Boto R.A., Piquemal J.P., Contreras-García J.* // Theor. Chem. Acc. 2017. Vol. 36. P. 139. doi 10.1007/s00214-017-2169-9

59. Koch U., Popelier P. // *J. Phys. Chem.* 1995. Vol. 99. P. 9747. doi 10.1021/j100024a016
60. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // *Chem. Phys. Lett.* 1998. Vol. 285. P. 170. doi 10.1016/S0009-2614(98)00036-0
61. Emamian S., Lu T., Kruse H., Emamian H. // *J. Comput. Chem.* 2019. Vol. 40. P. 2868. doi 10.1002/jcc.26068
62. Mata I., Alkorta I., Espinosa E., Molins E. // *Chem. Phys. Lett.* 2011. Vol. 507. P. 185. doi 10.1016/j.cplett.2011.03.055
63. Wang L., Liu J., Huo S., Deng Q., Yan T., Ding L., Zhang C., Meng L., Lu Q. // *J. Surf. Deterg.* 2014. Vol. 17. P. 1107. doi 10.1007/s11743-014-1615-0
64. Shaheen A., Mir A.W., Arif R., Wani A.L. // *Coll. Interf. Sci. Commun.* 2020. Vol. 36. art. 100257. doi 10.1016/j.colcom.2020.100257
65. Douthwaite R.E., Green M.L.H., Silcock P.J., Gomes P.T. // *Organometallics.* 2001. Vol. 20. P. 2611. doi 10.1021/om010139y
66. Ofele K., Herrmann W. A., Mihalios D., Elison M., Herdtweck E., Priemeier T., Kiprof P. // *J. Organometal. Chem.* 1995. Vol. 498. P. 1. doi 10.1016/0022-328X(94)05261-9
67. Wang Y., Yang X., Zhang Z., Hu X., Meng Y., Wang X., Zhou D., Liu H., Li B., Wang G. // *eScience.* 2022. doi 10.1016/j.esci.2022.10.003
68. Zarechnaya O.M., Mikhailov V.A. // *Vestn. DonNU Ser. A.* 2021. P. 35.
69. Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C. // *J. Chem. Phys.* 2020. Vol. 152. Art. 224108. doi 10.1063/5.0004608
70. Chai J.-D., Head-Gordon M. // *J. Chem. Phys.* 2008. Vol. 128. Art. 084106. doi 10.1063/1.2834918
71. Weigend F., Ahlrichs R. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. Vol. 7. P. 3297. doi 10.1039/B508541A
72. Weigend F. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. Vol. 8. P. 1057. doi 10.1039/B515623H
73. Neese F. // *J. Comput. Chem.* 2003. Vol. 24. P. 1740. doi 10.1002/jcc.10318
74. Barone V., Cossi M. // *J. Phys. Chem. (A).* 1998. Vol. 102. P.1995. doi 10.1021/jp9716997
75. York D.M., Karplus M. // *J. Phys. Chem. (A).* 1999. Vol 103. P. 11060. doi 10.1021/jp992097I
76. Garcia-Ratés M., Neese F. // *J. Comput. Chem.* 2020. Vol. 41. P. 922. doi 10.1002/jcc.26139
77. Mardirossian N., Head-Gordon M. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16. P. 9904. doi 10.1039/C3CP54374A
78. Vydrov O.A., Van Voorhis T. // *J. Chem. Phys.* 2010. Vol. 133. Art. 244103. doi 10.1063/1.3521275
79. Goerigk L., Hansen A., Bauer C., Ehrlich S., Najibi A., Grimme S. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19. P. 32184. doi 10.1039/C7CP04913G
80. Neese F., Wennmohs F., Hansen A., Becker U. // *Chem. Phys.* 2009. Vol. 356. P. 98. doi 10.1016/j.chemphys.2008.10.036
81. Izsák R., Neese F. // *J. Chem. Phys.* 2011. Vol. 135. Art. 144105. doi 10.1063/1.3646921
82. Ditchfield R. // *Mol. Phys.* 1974. Vol. 27. P. 789. doi 10.1080/00268977400100711
83. Wolinski K., Hinton J.F., Pulay P. // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. Vol 112. P. 8251. doi 10.1021/ja00179a005
84. Jensen F.J. // *Chem. Theory Comput.* 2015. Vol. 11. P. 132. doi 10.1021/ct5009526
85. Lu T., Chen F. // *J. Comput. Chem.* 2012. Vol. 33. P. 580. doi 10.1002/jcc.22885
86. Zhang J., Lu T. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. Vol. 23. P. 20323. doi 10.1039/D1CP02805G
87. Bader R.F.W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory.* Oxford: Clarendon Press, 1990.
88. Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sánchez P., Contreras-García J., Cohen A. J., Yang W. // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132. P. 6498. doi 10.1021/ja100936w
89. Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>
90. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. // *J. Mol. Graphics.* 1996. Vol. 14. P. 33. doi 10.1016/0263-7855(96)00018-5

Intramolecular Noncovalent Interactions in Bis-Imidazolium Dications with Short Aliphatic Spacers

O. M. Zarechnaya^a and V. A. Mikhailov^{a,*}

^a L. M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Donetsk, 83114 Ukraine

*e-mail: v_mikhailov@yahoo.com

Received March 12, 2023; revised May 7, 2023; accepted May 12, 2023

Stretched all-*trans* conformations were found preferable in computed structures of bis-imidazolium dications with short aliphatic (C₁–C₄) and hydroxyl substituted –CH₂–CHOH–CH₂– spacers. Maxima of molecular electrostatic potential were established near C²H imidazolium and spacer hydrogens, for α,ω-alkenyl spacers, and close to hydroxyl hydrogen for hydroxypropane spacer. Sufficiently higher rotational barrier around C¹–C² bond in –CH₂–CHOH–CH₂– spacer compared with polymethylene is supported with intramolecular hydrogen bonds C–H···O–H between imidazolium hydrogens and hydroxyl oxygen.

Keywords: bis-imidazolium salts, molecular electrostatic potential, intramolecular hydrogen bonds