

УДК 547.27

**ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ C—H···N
В 1,1'-ДИВИНИЛ-2,2'-БИИМИДАЗОЛИЛЕ
ПО ДАННЫМ *AB INITIO* РАСЧЕТОВ И QTAIM АНАЛИЗА**

А.В. Ващенко, А.В. Афонин

Иркутский институт химии СО РАН им. А.Е. Фаворского
E-mail: sasha@irioch.irk.ru

Статья поступила 12 июля 2012 г.

С доработки — 20 марта 2013 г.

С помощью неэмпирического квантово-химического расчета изучено пространственное строение 1,1'-дивинил-2,2'-биимидазолила и установлено образование в нем внутримолекулярных водородных связей типа C—H···N. Об этом свидетельствует энергетическая предпочтительность конформации, в которой осуществляется короткий контакт между α -протоном винильной группы и эндоциклическим атомом азота (2,28 Å), создающий благоприятные условия для формирования шестичленного хелатного цикла. Анализ топологических характеристик электронной плотности и усеченного градиента электронной плотности также свидетельствует в пользу образования слабой внутримолекулярной водородной связи C—H···N. Оценка значения энергии водородной связи по методу Эспиноза приводит к значению менее 3 ккал/моль.

Ключевые слова: внутримолекулярные водородные связи C—H···N, расчет *ab initio*, QTAIM, RDG анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Среди большого многообразия водородных связей особую роль играют внутримолекулярные водородные связи типа C—H···N. Это обусловлено тем, что несмотря на существование более сильных водородных связей типа O—H···O, O—H···N, N—H···O или N—H···N, роль C—H···X (X = N, O, S) взаимодействий для биологических объектов остается ключевой.

Одна из первых работ, в которой было предположено наличие C—H···N взаимодействия была работа Копли с соавторами [1]. В этой работе изучались межмолекулярные водородные связи с участием C—H фрагмента на основании исследования растворимости галогенированных углеводов в различных растворителях, содержащих атомы кислорода, азота или серы, что позволило установить принципиальную возможность формирования C—H···X (X = O, N, S) водородных мостиков. Спектральное подтверждение C—H···N взаимодействия нашло в работе [2] при анализе ИК спектров. Исследование цианидов [3] и цианоацетиленов [4] также привело к выводу о возможности формирования водородных мостиков C—H···N. Концепцию водородных связей C—H···X стали использовать сначала для интерпретации ИК [5], а затем и ЯМР спектров [6]. В то же время данные ИК спектроскопии свидетельствовали, что полоса валентного колебания связи C—H испытывает устойчивое смещение в сторону высоких частот под действием водородных связей. Это противоречило классическим представлениям об образовании водородных связей, существовавших на данном этапе развития структурной химии, поскольку надежным критерием существования водородной связи считалось низкочастотное

смещение соответствующей полосы валентных колебаний и резкий рост ее интенсивности [7]. Поэтому возник скепсис и даже полное неприятие концепции водородных связей с участием группы С—Н со стороны ведущих исследовательских групп [8], несмотря на данные кристаллографических исследований, свидетельствующих в пользу этой концепции [9, 10]. В связи с этим интерес к С—Н \cdots X взаимодействию пропал на долгие годы.

Тем не менее развитие теоретической химии и возросшие технические возможности в начале 80-х возродили былой интерес к этой теме. Эксперименты по нейтронной дифракции на кристаллах [11] заставили вновь обратить внимание на близкие мостиковые контакты Н \cdots X (X = O, N, S) и обсуждать причины, обуславливающие этот близкий контакт. С одной стороны, было установлено, что при формировании традиционной водородной связи Y—Н \cdots X (Y, X = O, N) происходит ослабление валентной связи Y—Н, что вызывает ее удлинение и, как следствие, приводит к смещению полосы Y—Н в область более низких частот в ИК спектре (красное смещение) [12]. С другой стороны, исследуя ИК спектр триформилметана в хлороформе, авторы [13] обнаружили вместо ожидаемого красного голубой сдвиг С—Н колебаний хлороформа. Такие же голубые смещения продолжали регистрироваться и в других случаях образования водородных связей С—Н \cdots X [14–17]. Это указывало, что не все общепринятые спектральные критерии позволяют однозначно выявлять слабые водородные связи.

Теоретическое обоснование эффекта "голубого смещения" было дано в работах [12, 18–20]. Голубое смещение С—Н колебаний при водородных связях С—Н \cdots X происходит из-за укорочения связи С—Н, вызванного этой водородной связью, что и приводит к возникновению обсуждаемого феномена [18]. Это показало, что ситуация с взаимодействием С—Н \cdots X гораздо сложнее и требует привлечения дополнительных методов исследования.

В ЯМР спектроскопии также были найдены критерии, позволяющие идентифицировать взаимодействие С—Н \cdots X — это слабополюсное смещение сигнала протона, участвующего во взаимодействии С—Н \cdots X и изменение соответствующей прямой КССВ ^{13}C — ^1H [6, 21]. Одним из объектов, в котором обнаружены яркие проявления внутримолекулярной водородной связи (ВМВС), послужила молекула 1,1'-дивинил-2,2'-бимидазолила (ДБИ) [22]. В настоящей работе эта молекула выбрана для теоретического изучения свойств ВМВС типа С—Н \cdots N.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из теоретических методов, позволяющим изучать водородные связи, является QTAIM (Quantum Theory Atoms in Molecule) [23]. Он был широко использован для изучения межмолекулярных водородных связей [24, 25], однако его применение к изучению внутримолекулярных водородных связей нашло лишь ограниченное применение. Поэтому данный подход был использован нами при анализе ВМВС С—Н \cdots N в ДБИ.

Молекула ДБИ была рассчитана методом MP2 в базе 6-311++G(d,p) с использованием квантово-химического пакета Gaussian 09 [26]. Расчеты проводились с полной оптимизацией геометрии. Анализ нормальных колебаний в равновесной геометрии не обнаружил наличия мнимых частот. Для анализа топологических параметров электронной плотности был использован пакет программ AIMALL [27].

Молекула ДБИ может существовать в виде трех конформеров 1A, 1B и 1C (рис. 1). Наиболее предпочтительной является структура 1A. Эта предпочтительность составляет 3,02 ккал/моль по сравнению с 1B и 5,00 ккал/моль по сравнению с 1C. В конформации 1A молекула ДБИ не плоская. Два имидазольных фрагмента развернуты относительно друг друга на $\approx 33^\circ$ (угол θ). Винильные фрагменты развернуты по отношению к имидазольному циклу на $\approx 22^\circ$ (угол ψ). Угол $\angle \text{C—H}\cdots\text{N}$ равен 125° . Расстояние N \cdots H составляет 2,28 Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов (2,75 Å [11]). Рентгеноструктурные данные [28] дают расстояние N \cdots H равным 2,58 Å.

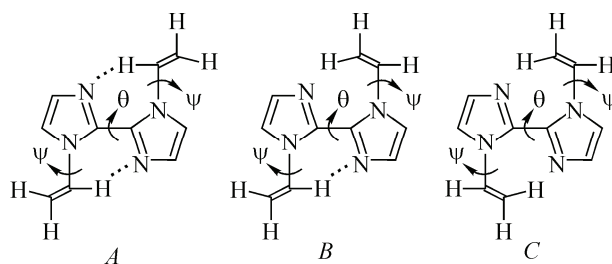


Рис. 1. Молекула 1,1'-дивинил-2,2'-биимидазолила

Топологический анализ функции распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ проводился в рамках теории QTAIM. Согласно теории Бейдера [23], необходимым и достаточным условием образования внутримолекулярной водородной связи С—Н \cdots Н (ВМВС) в рассматриваемом случае является наличие критической точки (КТ) (3, -1) для связи между атомами N и H, а также наличие кольцевой критической точки (ККТ) типа (3, +1), свидетельствующей о формировании шестичленного цикла C1H3N15C9C5N4 и отражающей стерическое напряжение в кольцевом фрагменте (рис. 2).

Значение электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в критической точке (3, -1) между атомами N и H составляет 0,0157 ат. ед., что характерно для слабых и средних водородных связей [23]. Значение $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ равно 0,0594 ат. ед.

Таким образом, по совокупности признаков анализ топологических характеристик свидетельствует в пользу формирования в 1,1'-дивинил-2,2'-биимидазолиле слабой внутримолекулярной водородной связи типа С—Н \cdots Н [23, 29-30].

Дополнительные исследования были проведены на основе анализа RDG (Reduced Density Gradient), свойства которого были изучены Зупаном с соавторами [31, 32].

$$\text{RDG} = \frac{1}{2\sqrt{3}\pi^2} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}}. \quad (1)$$

RDG имеет практически стремящиеся к нулю значения как в области ковалентных связей, так и в областях, где имеет место нековалентное взаимодействие разной природы. В области формирования нековалентных взаимодействий характерна низкая электронная плотность и малая величина RDG. Второй, необходимой для анализа величиной, является знак Лапласиана элек-

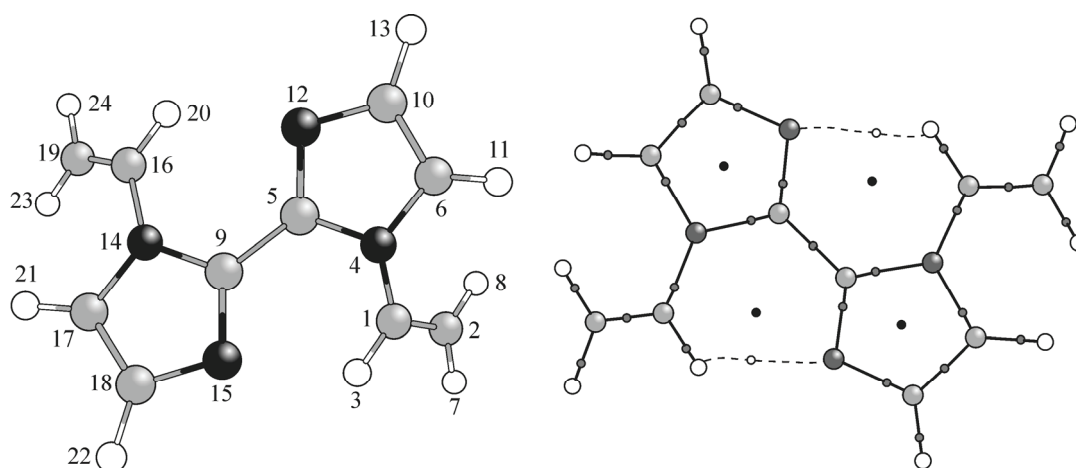


Рис. 2. Связевые (3, -1) и кольцевые (3, +1) критические точки в молекуле 1,1'-дивинил-2,2'-биимидазолила

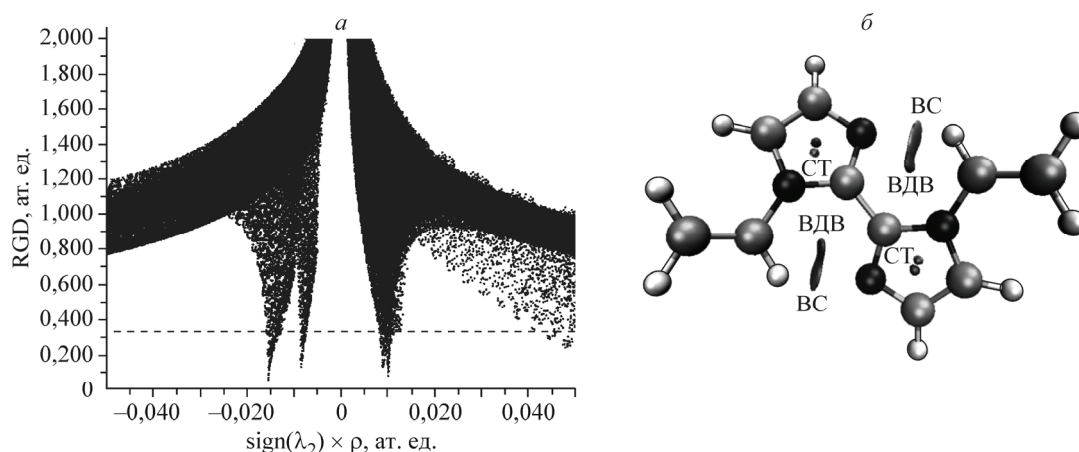


Рис. 3. График зависимости RDG от $\text{sign}(\lambda_2) \times \rho$ для 1,1'-дивинил-2,2'-бимидазолила в конформации 1A (а). RDG изоповерхность ($\text{RDG} = 0,5$ ат. ед.) (б)
СТ — стерическое взаимодействие, ВС — водородная связь, ВДВ — ван-дер-ваальсово взаимодействие

тронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. Анализ знака λ_2 позволяет идентифицировать разные типы нековалентных взаимодействий [23, 29, 30]. Методика анализа областей со слабыми нековалентными взаимодействиями недавно была предложена Джонсон с соавторами [33]. Эта же группа авторов представила программу для визуализации расчетных данных NCIPLOT [34].

Положительный знак Лапласиана $\rho(\mathbf{r})$ говорит о доминировании положительного вклада в следе матрицы Гессе. След собственных значений диагонализированной матрицы Гесса равен величине Лапласиана электронной плотности в данной критической точке.

$$\nabla^2 \rho(r) = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$$

Расчет молекулы 1,1'-дивинил-2,2'-бимидазолила в конформации 1A представлен на рис. 3.

На рис. 3, а приведена зависимость RDG от $\text{sign}(\lambda_2) \times \rho$ с учетом знака собственного значения матрицы Гессе. На графике присутствуют спады в области 0,008—0,010 ат. ед. (по оси абсцисс), соответствующие стерическим напряжениям, возникающим в имидазольных фрагментах, и ван-дер-ваальсову взаимодействию в шестичленных циклах, сформированных при образовании ВМВС. Стерически напряженные области, соответствующие изоповерхности $\text{RDG} = 0,5$ ат. ед., помечены СТ (см. рис. 3). Области слабой водородной связи $\text{sign}(\lambda_2) \times \rho$ (−0,015 ат. ед.) соответствует ВС. Область пониженной электронной плотности, соответствующая взаимодействию Ван-дер-Ваальса $\text{sign}(\lambda_2) \times \rho$ (−0,008 ат. ед.), отмечена ВДВ. Для оценки энергии взаимодействия С—Н···N мы воспользовались связью между плотностью потенциальной энергии $V(\mathbf{r})$ и энергией E_{HN} , предложенной Эспиноза с соавторами [35].

$$E_{\text{HN}} = V(\mathbf{r}) / 2 \quad (2)$$

Так, согласно этой оценке, энергия взаимодействия С—Н···N составляет 3,1 ккал/моль, что согласуется с оценкой энергии водородного связывания по разности конформаций (3,02 ккал/моль). Дальнейшее изучение взаимосвязи между энергетическими, топологическими и спектральными характеристиками внутримолекулярной водородной связи позволит установить надежность произведенной оценки энергии взаимодействия С—Н···N [36].

Данные неэмпирических расчетов дают для межмолекулярных водородных связей такого типа оценку в 1—2 ккал/моль [37, 38]. Для ВМВС С—Н···N характерна изогнутая форма. Определяющим эту форму будет пространственное расположение атомов Н и N, учитывая тот факт, что атом азота, участвующий в образовании водородной связи, имеет sp^2 гибридизацию и неподеленная пара электронов локализована в ограниченном пространстве. Это позволяет предположить крайнюю чувствительность взаимодействия С—Н···N к стереохимическим условиям.

ВЫВОДЫ

Квантово-химические расчеты структуры 1,1'-дивинил-2,2'-биимидазолила и топологический анализ по теории Бейдера "Атомы в молекулах" по совокупности полученных данных дают возможность предположить наличие в исследуемой молекуле слабой внутримолекулярной водородной связи C—H \cdots N. В пользу данного факта свидетельствуют следующие данные, полученные из расчета:

- 1) короткий контакт H \cdots N — 2,28 Å;
- 2) наличие связевой критической точки (3, -1) между атомами H и N;
- 3) наличие кольцевой критической точки (3, +1) свидетельствующей о формировании шестичленного цикла C—H—N—C—C—N;
- 4) значения $\rho(\mathbf{r})$ и λ_2 в связевой критической точке ($\rho > 0$, $\lambda < 0$);
- 5) отрицательная величина $\text{sign}(\lambda_2) \times \rho$ (-0,015 ат. ед.).

Оценка энергии взаимодействия C—H \cdots N по методу Эспиноза дает верхнее граничное значение в ≈ 3 ккал/моль.

Работа выполнена при содействии Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-00423-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Copley M.J., Zellhoefer G.F., Marvel C.S. // J. Amer. Chem. Soc. – 1938. – **60**, N 11. – P. 2666.
2. Stanford S.C., Gordy W. // J. Amer. Chem. Soc. – 1941. – **63**, N 4. – P. 1094.
3. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. – Ithaca: Cornell University Press, N.Y., 1960.
4. Smallcross F.V., Carpenter G.B. // Acta Crystallogr. – 1958. – **11**. – P. 490.
5. Gordy W. // J. Chem. Phys. – 1939. – **7**. – P. 163.
6. Lee C.M., Kumler W.D. // J. Amer. Chem. Soc. – 1962. – **84**, N 4. – P. 571.
7. Пиментел Д., Мак-Клеллан О. Водородная связь. – М.: Мир, 1964.
8. Jeffrey G.A. // J. Mol. Struct. – 1999. – **485**. – P. 293.
9. Sutor D.J. // Nature. – 1962. – **195**. – P. 68.
10. Sutor D.J. // J. Chem. Soc. (Resumed). – 1963. – P. 1105.
11. Taylor R., Kennard O. // J. Amer. Chem. Soc. – 1982. – **104**, N 19. – P. 5063.
12. Scheiner S. Hydrogen Bonding. A Theoretical Perspective. – N.Y.: Oxford University Press, 1997.
13. Budesinsky M., Fiedler P., Arnold Z. // Synthesis-Stuttgart. – 1989. – P. 858.
14. Alabugin I.V., Manoharan M., Peabody S., Weinhold F. // J. Amer. Chem. Soc. – 2003. – **125**, N 19. – P. 5973.
15. Mizuno K., Imafuji S., Fujiwara T., Ohta T., Tamiya Y. // J. Phys. Chem. B. – 2003. – **107**, N 16. – P. 3972.
16. Barnes A.J. // J. Mol. Struct. – 2004. – **704**, N 1-3. – P. 3.
17. Katsumoto Y., Komatsu H., Ohno K. // J. Amer. Chem. Soc. – 2006. – **128**, N 29. – P. 9278.
18. Hobza P., Spirko V., Selzle H.L., Schlag E.W. // J. Phys. Chem. A. – 1998. – **102**, N 15. – P. 2501.
19. Cubero E., Orozco M., Hobza P., Luque F.J. // J. Phys. Chem. A. – 1999. – **103**, N 32. – P. 6394.
20. Hobza P., Havlas Z. // Chem Rev. – 2000. – **100**, N 11. – P. 4253.
21. Афонин А.В., Воронов В.К., Андриянков М.А. // Журн. общ. химии. – 1986. – **56**, № 12. – С. 2806.
22. Афонин А.В., Домнина Е.С., Байкалова Л.В., Воронов В.К. // Изв. АН СССР, Сер. хим. – 1990. – **12**. – С. 2747.
23. Bader R.F.W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. – Oxford: Oxford Science Publications, 1990.
24. Tang T.H., Deretey E., Jensen S.J.K., Csizmadia I.G. // Eur. Phys. J. D. – **37**, N 2. – 2006. – P. 217.
25. Mata I., Molins E., Alkorta I., Espinosa E. // J. Phys. Chem. A. – 2007. – **111**, N 28. – P. 6425.
26. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G.S., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A.J., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin D., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J., Gaussian 09, Wallingford CT, Gaussian Inc., 2009.

27. *Keith T.A.* AIMAll, Version 11.12.19, (aim.tkgristmill.com) (2011).
28. *Сокол В.И., Байкалова Л.В., Домнина Е.С., Порай-Кошиц М.А.* // Изв. АН СССР, Сер. хим. – 1992. – **6**. – С. 1376.
29. *Bader R.F.W.* // Chem. Rev. – 1991. – **91**, N 5. – P. 893.
30. *Bader R.F.W.* // J. Phys. Chem. A. – 1998. – **102**, N 37. – P. 7314.
31. *Zupan A., Burke K., Emzerhof M., Perdew J.P.* // J. Chem. Phys. – 1997. – **106**, N 24. – P. 10184.
32. *Zupan A., Perdew J.P., Burke K.* // Int. J. Quantum. Chem. – 1997. – **61**, N 5. – P. 835.
33. *Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sanchez P. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. – 2010. – **132**, N 18. – P. 6498.
34. *Contreras-Garcia J., Johnson E.R., Keinan S. et al.* // J. Chem. Theory Comput. – 2011. – **7**, N 3. – P. 625.
35. *Espinosa E., Molins E., Lecomte C.* // Chem. Phys. Lett. – 1998. – **285**, N 3-4. – P. 170.
36. *Afonin A.V., Vashchenko A.V.* // Magn. Reson. Chem. – 2010. – **48**. – P. 309 – 317.
37. *Afonin A.V., Vashchenko A.V., Fujiwara H.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1996. – **69**, N 4. – P. 933.
38. *Afonin A.V., Vashchenko A.V., Takagi T., Kimura A., Fujiwara H.* // Canad. J. Chem. – **77**, N 4. – 1999. – P. 416.