

УДК 547.27

**ОСОБЕННОСТИ ТРЕХЦЕНТРОВОГО ВОДОРОДНОГО СВЯЗЫВАНИЯ
В ДИ(ВИНИЛПИРРОЛИЛ)ПИРИДИНЕ И ДИ(ВИНИЛПИРИДИЛ)ПИРРОЛЕ
ПО ДАННЫМ *AB INITIO* РАСЧЕТА И QТАИМ АНАЛИЗА**

А.В. Ващенко, А.В. Афонин

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

Статья поступила 30 октября 2012 г.

С доработки — 19 декабря 2012 г.

В рамках расчета на уровне MP2/6-311++G(*d,p*) и QТАИМ анализа было проведено структурное исследование 2,6-бис-[2-(1*H*-пиррол-2-ил)-винил]-пиридина и 2,5-бис-[2-(пиридин-2-ил)-винил]-1*H*-пиррола. Установлено, что в первой молекуле образуется симметричная трехцентровая водородная связь, компоненты которой существенно ослаблены по сравнению с двухцентровой водородной связью в *Z*-изомере 2-[2-(1*H*-пиррол-2-ил)-винил]-пиридина. Это ослабление обусловлено стерическим взаимодействием двух доноров водородной связи. В то же время более жесткие стерические условия для образования трехцентрового взаимодействия в 2,5-бис-[2-(пиридин-2-ил)-винил]-1*H*-пирроле приводят к фактическому разрыву одной из компонент трехцентровой водородной связи, сопровождающемуся усилением сохранившейся компоненты. Это обуславливает возможность маятниковых колебаний водородной связи в последнем случае за счет попеременного вхождения акцепторов водородной связи в координационную сферу атома водорода.

Ключевые слова: трехцентровая водородная связь, маятниковые колебания, *ab initio* расчеты, QТАИМ, 2,6-бис-[2-(1*H*-пиррол-2-ил)-винил]-пиридин, 2,5-бис-[2-(пиридин-2-ил)-винил]-1*H*-пиррол.

ВВЕДЕНИЕ

Бифуркационная водородная связь известна более пятидесяти лет, с момента открытия этого взаимодействия методом рентгеноструктурного анализа [1—3]. Бифуркационная водородная связь, известная также как трехцентровая водородная связь, отвечает за биологическую активность пептидов, протеинов, ДНК и других биоактивных молекул [4—8]. Структура трехцентровой водородной связи может принципиально различаться. Так, трехцентровая водородная связь может быть образована одной акцепторной и двумя донорными группами (1A—2B, схема 1) или одной донорной и двумя акцепторными группами (1B—2A, схема 2) [9—12].

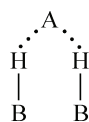


Схема 1. Водородная связь, образованная одной акцепторной и двумя донорными группами

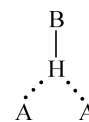


Схема 2. Водородная связь, образованная двумя акцепторными и одной донорной группами

Бифуркационные водородные связи изучались как экспериментально, так и методами квантовой химии [9—17]. Одним из теоретических подходов, позволяющих изучать свойства водородных связей, является подход Бэйдера "Атомы в молекулах" (Quantum Theory Atoms in Molecules, QTAIM) [18, 19]. Расчет топологических и энергетических характеристик водородных связей в рамках QTAIM широко применяется для описания внутри- и межмолекулярных водородных связей [9—13]. В то же время Бейдеровская теория нашла лишь ограниченное применение к установлению особенностей трехцентровых водородных мостиков [14, 15], поэтому весьма перспективным представляется изучить различия между трехцентровыми взаимодействиями типа 1A—2B и 1B—2A с использованием подхода QTAIM.

Ранее нами изучены водородные связи, в которых группа >N—H пиррольного цикла была в роли донора протона [20—24]. Накопленные экспериментальные и теоретические данные позволяют предположить, что оба типа (1A—2B и 1B—2A) водородного связывания могут осуществляться в 2- и 2,5-замещенных пирролах. Поэтому замещенные пирролы можно использовать как удобные модели для изучения трехцентральной водородной связи.

Согласно данным РСА, ИК и ЯМР спектроскопии для образования сильной внутримолекулярной водородной связи (ВМВС) необходимо формирование 6- или 7-членного цикла, где атомы кислорода или азота играют роль акцептора водородной связи [24—30]. В настоящей работе было изучено внутримолекулярное взаимодействие типа N—H...N в *Z*-изомере 2-[2-(1*H*-пиррол-2-ил)-винил]-пиридина **1** и проведено сравнение с его *E*-изомером, в котором это взаимодействие отсутствует (схема 3).

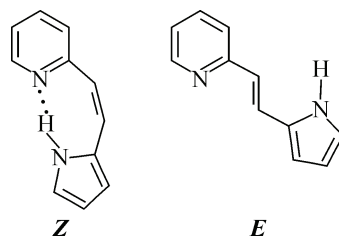


Схема 3. Структура *Z*- и *E*-изомеров 2-[2-(1*H*-пиррол-2-ил)-винил]-пиридина **1**

Далее были изучены ВМВС в 2,6-бис-[2-(1*H*-пиррол-2-ил)-винил]-пиридине **2** и 2,5-бис-[2-(пиридин-2-ил)-винил]-1*H*-пирроле **3** (схемы 4 и 5 соответственно).

Расчет всех представленных структур проводили с помощью квантово-химического пакета Gaussian-09 [31] методом MP2 [32]. В расчетах использовали валентно-расщепленный базисный набор Попла 6-311++G(*d,p*), включающий набор диффузных функций, а также поляризационные функции: *d* на тяжелых атомах и *p*-функции на атомах водорода [33, 34]. Поиск минимума энергии осуществляли градиентным методом Пулая [35] с одновременной оптимизацией всех геометрических параметров. Глобальный минимум контролировался анализом колебательной задачи. Отсутствие мнимых частот свидетельствует о нахождении глобального минимума на энергетической поверхности. Анализ топологических характеристик проводили с использованием пакета AIMALL [36].

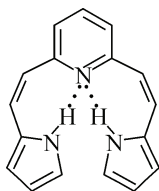


Схема 4. Структура 2,6-бис-[2-(1*H*-пиррол-2-ил)-винил]-пиридина **2**

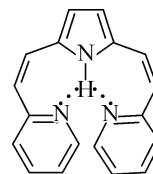


Схема 5. Структура 2,5-бис-[2-(пиридин-2-ил)-винил]-1*H*-пиррола **3**

Т а б л и ц а 1

Межатомные расстояния, длины связей, углы, рассчитанные ИК частоты и интенсивности для соединений 1—3

Соединение	Расстояние, Å			Угол, град.				Частота, $\nu_{\text{N—H}}$, см^{-1}	Интенсивность, $I_{\text{N—H}}$, км/моль^{-1}		
	$d(\text{N—H})$	$d(\text{N}\cdots\text{H})$ [$d_{(0)}(\text{N}_{(0)}\cdots\text{H})$]	$d_{(III)}(\text{N}_{(III)}\cdots\text{H})$	$\theta(\angle\text{N}\cdots\text{H—N})$ [$\theta_{(0)}(\angle\text{N}_{(0)}\cdots\text{H—N})$]	$\theta_{(III)}(\angle\text{N}_{(III)}\cdots\text{H—N})$	ψ_1 [$\psi_{1(0)}$]	$\psi_{1(III)}$			ψ_2 [$\psi_{2(0)}$]	$\psi_{2(III)}$
1-Z	1,0299	1,8107		149,1		7,5		4,2		3291	530,4
1-E	1,0096	5,1885				7,0		9,5		3677	51,0
2	1,0180	1,9374		139,9		20,0		5,7		3502 (асим)	187,2 (асим)
										3512 (сим)	266,1 (сим)
3	1,0289	1,7710	2,4109	149,8	111,4	0,1	16,2	20,9	22,7	3292	463,3

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Равновесная геометрия *Z*-изомера 2-[2-(1*H*-пиррол-2-ил)-винил]-пиридина **1** предполагает формирование внутримолекулярной водородной связи типа N—H \cdots N. Геометрические параметры этого взаимодействия приведены в табл. 1 и обозначены на схеме 6.

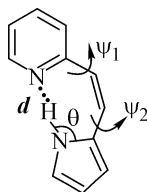


Схема 6. Изученные геометрические параметры формирования ВМВС

Расстояние $d(\text{H}\cdots\text{N})$, отвечающее равновесной структуре **Z-1**-изомера, составляет всего 1,81 Å. Такой близкий контакт атома водорода и гетероатома характерен для достаточно сильных водородных связей N—H \cdots N. Известно, что сильная водородная связь приводит к удлинению соответствующей ковалентной связи [37]. Удлинение связи N—H в **Z-1**-изомере по сравнению с **E-1**-изомером составляет 20 мÅ (см. табл. 1). Расчет топологических параметров методом QTAIM (табл. 2) обнаруживает формирование связевой критической точки (СКТ) ($\rho_{\text{H}\cdots\text{N}} = 0,0405$ ат. ед.) между атомами N и H, а также кольцевой критической точки (ККТ) ($\rho_{\text{ККТ}} = 0,069$ ат. ед.). Оба параметра указывают на образование внутримолекулярной водородной связи N—H \cdots N. Величина электронной плотности $\rho_{\text{H}\cdots\text{N}}$ (0,0405 ат. ед.) характерна для средних и сильных водородных связей [38].

Дополнительные исследования проведены с использованием анализа RDG (reduced density gradient), описанного А. Зупаном с соавторами [39, 40]

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

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 электронной плотности $\rho(r)$. Анализ знака λ_2 позволяет идентифицировать разные типы нековалентных взаимодействий [19]. Методика анализа областей со слабыми нековалентными взаимо-

Топологические параметры и энергетические характеристики ВМВС
и сформированных семичленных циклов соединений **1—3** *

Соединение	Критическая точка водородной связи		Кольцевая критическая точка		Собственные значения Гесссана				Энергетические характеристики критической точки водородной связи			
	$\rho_{\text{H}\cdots\text{N}}$	$\nabla^2\rho_{\text{H}\cdots\text{N}}$	ρ_{RCF}	$\nabla^2\rho_{\text{RCF}}$	λ_1	λ_2	λ_3	$ \lambda_1 + \lambda_2 /\lambda_3$	G	V	H	$ V /G$
1-Z	4,05	12,50	0,69	4,24	-6,45	-6,09	25,04	0,501	3,42	-3,72	-0,30	1,088
2	3,07	10,91	0,74	4,19	-4,27	-3,89	19,07	0,428	2,64	-2,54	0,10	0,962
3	4,36	13,09	0,73	4,60	-7,14	-6,77	27,00	0,515	3,72	-4,16	-0,44	1,118

* Все значения приведены в ат. ед., $\times 10^2$.

действиями была недавно разработана Джонсон с соавторами [41]. Эта же группа авторов представила программу для визуализации расчетных данных NCIPLOT [42]. Расчет молекулы 2-[2-(1*H*-пиррол-2-ил)-винил]-пиридина **1** в *Z*-форме представлен на рис. 1.

На рис. 1 приведена зависимость RDG от $\text{sign}(\lambda_2)\times\rho$ с учетом знака собственного значения матрицы Гессе. На графике присутствуют спады в области 0,022 ат. ед. (по оси абсцисс), соответствующие стерическим напряжениям, возникающим в пиррольном и пиридиновом фрагментах, и взаимодействию Ван-дер-Ваальса 0,007 ат. ед. в 7-членном цикле, сформированном при образовании ВМВС. Стерически напряженные области, соответствующие изоповерхности $\text{RDG} = 0,5$ ат. ед., помечены буквой **С** (см. рис. 1). Области сильной водородной связи $\text{sign}(\lambda_2)\times\rho$ (-0,0405 ат. ед.) соответствует **ВС**. Область пониженной электронной плотности, соответствующая взаимодействию Ван-дер-Ваальса $\text{sign}(\lambda_2)\times\rho$ (0,007 ат. ед.), отмечена символом **ВДВ**.

Кроме топологических характеристик были рассчитаны ИК колебания для равновесной геометрии форм **Z-1** и **E-1** (см. табл. 1). Нормальные колебания связи N—N пиррольного кольца

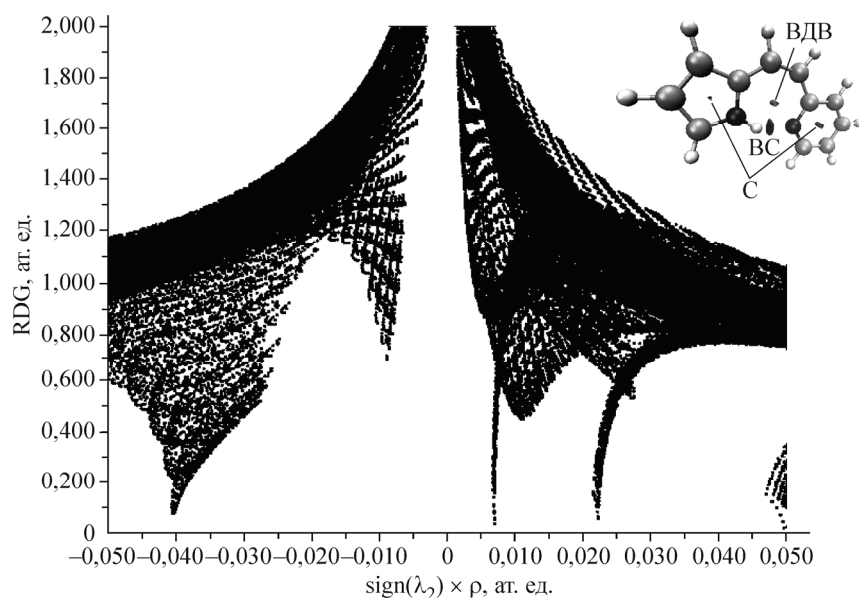


Рис. 1. График зависимости RDG от $\text{sign}(\lambda_2)\times\rho$ для 2-[2-(1*H*-пиррол-2-ил)-винил]-пиридина **1** в *Z*-конформации. RDG изоповерхность ($\text{RDG} = 0,5$ ат. ед.) (правый верхний угол). **С** — стерические взаимодействия, **ВС** — водородная связь, **ВДВ** — взаимодействие Ван-дер-Ваальса

легко идентифицируются, так как не смешиваются с другими колебаниями. Колебание связи N—H в *Z*-форме смещено в область низких частот по сравнению с *E*-формой на 386 см^{-1} . Значительное красное смещение частоты $\nu_{\text{N—H}}$ обусловлено влиянием внутримолекулярной водородной связи N—H \cdots N. Другим важным признаком водородного связывания является десятикратное увеличение интенсивности полосы колебаний N—H при переходе от *E*-1 к изомеру *Z*-1 (см. табл. 1). Следует отметить, что рассчитанные частоты и интенсивности колебаний N—H хорошо согласуются с экспериментальными значениями ИК спектров для 2-(2-ацил-1-фенилэтинил)пирролов (схема 7) [43].

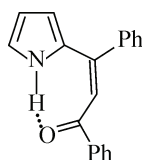


Схема 7. Структура 2-(2-ацил-1-фенилэтинил)пиррола

Геометрические параметры формирования ВМВС в молекуле **2** существенно отличаются от аналогичных параметров в структуре *Z*-1. Межатомное расстояние $d(\text{H}\cdots\text{N})$ в соединении **2** на $0,13\text{ \AA}$ больше, чем в молекуле *Z*-1. В то же время длина связи N—H в **2** на 12 м\AA короче по сравнению с *Z*-1. Величина валентного угла $\angle\text{N}\cdots\text{H—N}$ (см. схему 6) уменьшается на $9,2^\circ$ при переходе от обычной к бифуркационной водородной связи. Кроме этого, увеличение торсионных углов ψ_1 в молекуле **2** на $12,5^\circ$ указывает на большую степень отклонения от плоской структуры по сравнению с *Z*-1 и, как следствие, ослабление водородного мостика в N—H \cdots N взаимодействии [44—47].

Расчет топологических параметров предсказывает формирование двух эквивалентных 7-членных циклов при образовании симметричной трехцентровой водородной связи типа N—H \cdots N \cdots H—N в молекуле **2**. Значение электронной плотности в ККТ равно $0,0074$ ат. ед. для обоих 7-членных циклов (см. табл. 2). Значения $\rho_{\text{H}\cdots\text{N}}$ в связевой критической точке составляет $0,0307$ ат. ед. Уменьшение этих параметров свидетельствует об ослаблении внутримолекулярной водородной связи в случае бифуркационного связывания [45—49]. Для оценки степени ослабления ВМВС воспользуемся критерием $|\lambda_1 + \lambda_2|/\lambda_3$ и отношением $|V|/G$, где $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ — собственные значения матрицы Гессе, G — кинетическая и V — потенциальная энергии. Увеличение этих отношений предполагает преобладание стабилизирующих эффектов электрического поля над репульсивными [19]. Отношения $|\lambda_1 + \lambda_2|/\lambda_3$ и $|V|/G$ в соединении **2** меньше аналогичных в конформации *Z*-1 ($0,428$ и $0,501$; $0,962$ и $1,088$ соответственно, см. табл. 2), что совпадает с концепцией ослабления трехцентровых внутримолекулярных водородных связей при наличии конкуренции доноров водородной связи.

Анализ зависимости величины RDG от электронной плотности $\rho(r)$ с учетом знака λ_2 выявил несколько спадов, когда RDG стремится к нулю (рис. 2). Бифуркационной водородной связи соответствует значение $-0,030$ ат. ед. (по оси абсцисс), что меньше по сравнению с аналогичным значением в молекуле *Z*-1 ($-0,0405$ ат. ед.) и соответствует относительно слабым внутримолекулярным водородным связям. Область $-0,012\div 0,022$ ат. ед. (см. рис. 2) соответствует Ван-дер-Ваальсовым взаимодействиям. По сравнению с молекулой *Z*-1, где наблюдается только один спад RDG в области $0,007$ ат. ед. (по оси абсцисс, см. рис. 1) в молекуле **2** таких спадов четыре ($0,005\div 0,010$ ат. ед.), что свидетельствует о большей величине отталкивания по сравнению со структурой *Z*-1. Таким образом, взаимное отталкивание доноров водородной связи приводит к обоюдному ослаблению каждого из компонентов, препятствуя благоприятному пространственному расположению связей N—H относительно акцептора.

Расчет ИК спектра для структуры **2** дал следующие результаты: более низкая частота $\nu_{\text{N—H}}$, 3502 см^{-1} , соответствует асимметричным, а более высокая, 3512 см^{-1} , — симметричным N—H

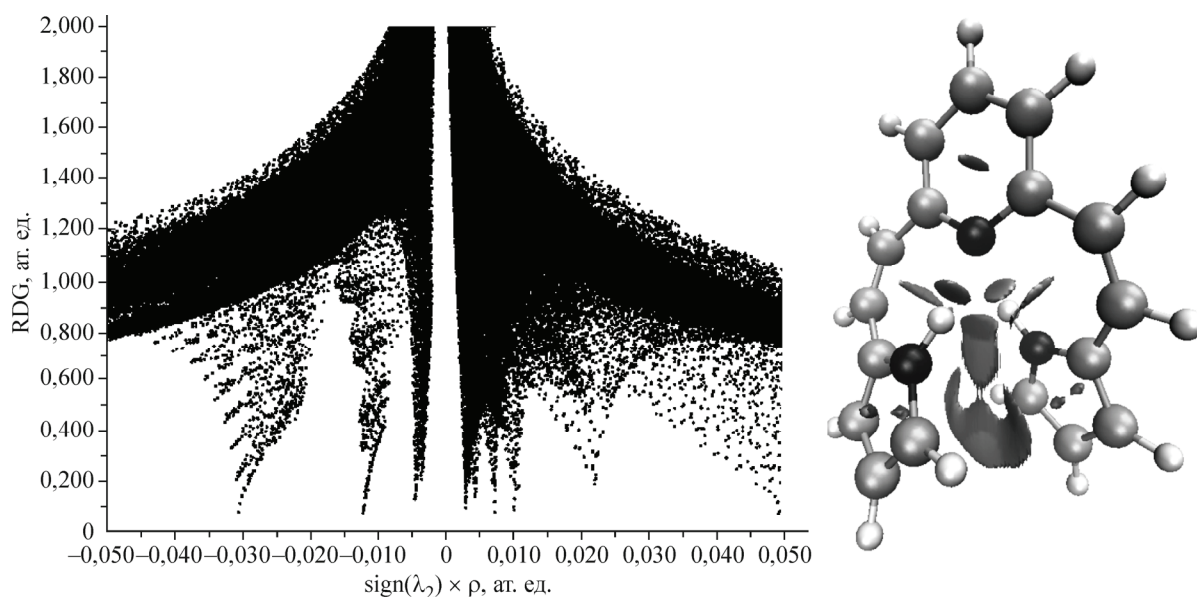


Рис. 2. График зависимости RDG от $\text{sign}(\lambda_2) \times \rho$ для 2,6-бис-[2-(1*H*-пиррол-2-ил)-винил]-пиридине **2** (слева). RDG изоповерхность (RDG = 0,5 ат. ед.) (справа)

колебаниям. Расчеты показали, что взаимодействие по типу 1A—2B в соединении **2** приводит к голубому смещению асимметричных и симметричных колебаний на 211 и 221 cm^{-1} соответственно по сравнению колебанием N—H в **Z-1**. При этом красный сдвиг обеих полос $\nu_{\text{N-H}}$ в молекуле **2** по сравнению с **E-1** остается и имеет существенные значения (175 и 165 cm^{-1} соответственно, см. табл. 1). Интенсивности обсуждаемых полос в **2** занимают промежуточное значение по сравнению с таковыми в **E-1** и **Z-1** (см. табл. 1), что также свидетельствует в пользу ослабления трехцентрковой связи N—H \cdots N \cdots H—N в **2** по сравнению с взаимодействием N—H \cdots N в **Z-1**. Чрезвычайно важным является то, что данное явление может быть обнаружено методом ИК спектроскопии.

Таким образом, топологические и спектральные характеристики свидетельствуют в пользу ослабления водородного мостика при возникновении трехцентрковых водородных связей типа 1A—2B.

Квантово-химические расчеты молекулы 2,5-бис-[2-(пиридин-2-ил)-винил]-1*H*-пиррола **3** дали совершенно другую картину формирования ВМВС, отличную от той, которая имела место в 2,6-бис-[2-(1*H*-пиррол-2-ил)-винил]-пиридине **2**. Глобальный энергетический минимум соответствует формированию асимметричной трехцентрковой водородной связи (схема 8).

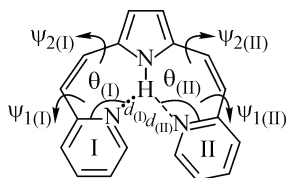


Схема 8. Геометрические параметры маятниковой внутримолекулярной водородной связи в молекуле 2,5-бис-[2-(пиридин-2-ил)-винил]-1*H*-пиррола **3**

Возможность образования асимметричной бифуркационной водородной связи (АБВС) была доказана методом рентгеноструктурного анализа [10, 50, 51]. Для АБВС характерно наличие главной и второстепенной компонент водородного связывания. Для главной компоненты длина связи N(O) \cdots H короче ($d_{(I)} = 1,77 \text{ \AA}$) по сравнению с минорной компонентой ($d_{(II)} = 2,41 \text{ \AA}$). Разница длин $d(\text{N}(\text{O})\cdots\text{H})$ составляет $\approx 0,6 \text{ \AA}$. Основная компонента ВМВС, как прави-

ло, менее изогнута. В соединении **3** углы принимают следующие значения $\theta_{(I)} = 149,8^\circ$, $\theta_{(II)} = 111,4^\circ$, величина $\Delta\theta(\angle N \cdots H - N) \approx 40^\circ$, см. табл. 1) [10]. Фрагмент молекулы **3**, участвующий в формировании основной компоненты ВМВС ($N-H \cdots N_{(I)}$), имеет более плоское строение, чем второстепенная компонента ($N-H \cdots N_{(II)}$). Торсионные углы $\psi_{1(I)}$ и $\psi_{2(I)}$ (см. схему 8) равны $0,1^\circ$ и $20,9^\circ$ соответственно. В то время как аналогичные углы $\psi_{1(II)}$ и $\psi_{2(II)}$ минорной компоненты равны $16,2^\circ$ и $22,7^\circ$ соответственно (см. табл. 1).

Анализ топологических параметров в молекуле **3** выявил присутствие только одной связевой критической точки (3, -1), соответствующей основной компоненте связи $N-H \cdots N_{(I)}$ и сопутствующую ККТ (3, +1), отвечающую за замыкание хелатного цикла [52]. Отсутствие критических точек, соответствующих минорной компоненте водородной связи $N-H \cdots N_{(II)}$, говорит об отсутствии такого взаимодействия или его чрезвычайной малости. Если сравнивать геометрические параметры основной компоненты ВМВС в соединении **3** с аналогичными характеристиками в молекуле **2**, то длина водородной связи $H \cdots N_{(I)}$ меньше на $0,17 \text{ \AA}$, длина ковалентной связи $N-H$ на 11 м\AA длиннее и угол $\theta_{(I)}$ больше на $9,9^\circ$ (см. табл. 1).

Сравнение топологических характеристик также свидетельствует в пользу усиления ВМВС в случае асимметричной водородной связи. Если значение электронной плотности в КТ (3, +1) в соединениях **2** и **3** практически одинаковое (0,0074 и 0,0073 ат. ед. соответственно), то величина $\rho_{N \cdots N}$ в критической точке связи меняется существенно: от 0,0307 до 0,0436 ат. ед. соответственно. Отношения $|\lambda_1 + \lambda_2|/\lambda_3$ (0,515 против 0,428) и $|V|/G$ (1,118 против 0,962, см. табл. 2) также меняются в сторону увеличения при переходе от молекулы **2** к молекуле **3**. Изменение геометрических и топологических характеристик говорит, во-первых, об отличии бифуркационной водородной связи в соединении **2** от таковой в **3**, а во-вторых, об усилении одной из компонент при отсутствии конкурентной внутримолекулярной водородной связи.

Анализ зависимости усеченного градиента плотности (RDG) от электронной плотности, с учетом знака λ_2 , выявил наличие шести спадов RDG со значениями, стремящимися к нулю (рис. 3). Величина $\text{sign}(\lambda_2) \times \rho$, отвечающая водородному связыванию типа $N-H \cdots N_{(I)}$, принимает значение $-0,053$ ат. ед., что характерно для водородных связей средней силы. Среди обсуждаемых молекул величина $\text{sign}(\lambda_2) \times \rho$ в **3** имеет наибольшее значение, что свидетельствует о наибольшей силе ВМВС среди молекул **Z-1** и **2**. Исходя из значения $\text{sign}(\lambda_2) \times \rho$, водородные

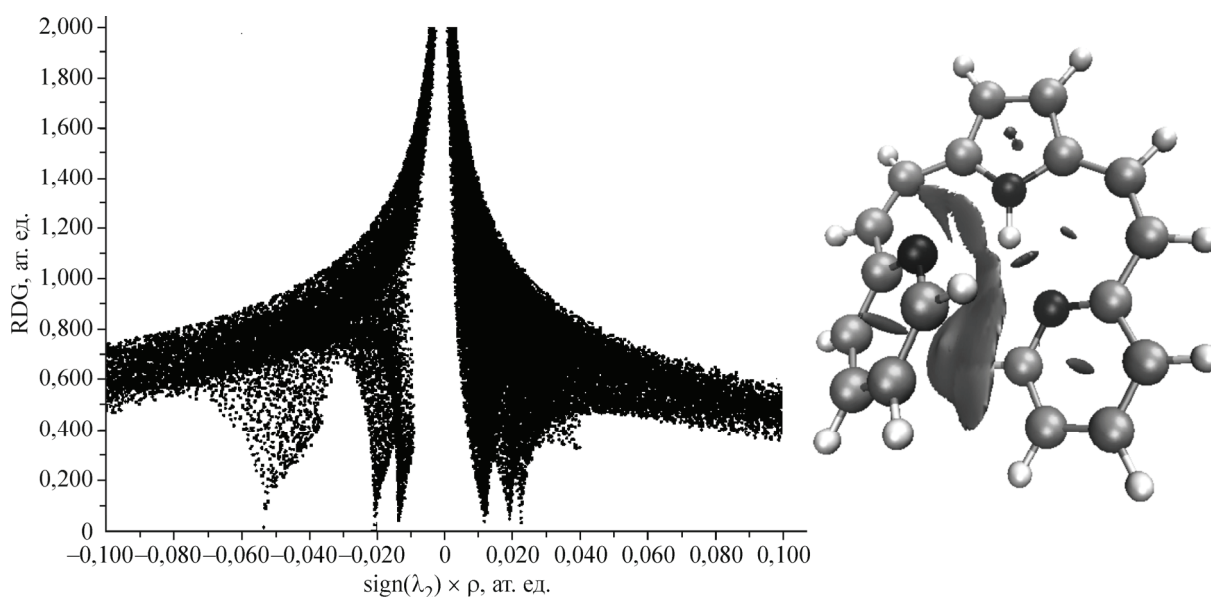


Рис. 3. График зависимости RDG от $\text{sign}(\lambda_2) \times \rho$ для 2,5-бис-[2-(пиридин-2-ил)-винил]-1H-пиррола **3**. RDG изоповерхность (RDG = 0,5 ат. ед.) (правый верхний угол)

связи в исследованных соединениях можно расположить по мере убывания силы ВМВС: **3** > **Z-1** > **2**.

Абсолютные значения энергий водородных связей, оцененные по методу Эспиноза, несколько завышены [57]. Однако эти значения позволяют оценить относительную энергию водородной связи. Если нормировать интенсивность ВМВС в соединении **1** на единицу, то относительная интенсивность ВМВС в молекуле **2** будет составлять 0,67, а интенсивность асимметричной связи в молекуле **3** будет 1,103, что согласуется с моделью конкурентного взаимодействия в хелатных структурах.

Расчет ИК спектра структуры **3** обнаружил значительное красное смещение колебания ν_{N-H} и почти двукратное увеличение соответствующей интенсивности I_{N-H} по сравнению с молекулой **2** (3292 против 3502; 3512 см^{-1} и 463 против 187; 266 км/моль^{-1} , см. табл. 1). Следует отметить, что величины ν_{N-H} и I_{N-H} стали очень близки к значениям, рассчитанным для структуры **Z-1** (см. табл. 1). Таким образом, можно предположить, что сила основной компоненты асимметричной трехцентровой ВМВС в **3** близка к двухцентровой ВМВС в **Z-1**. На основании анализа геометрических, топологических и спектральных характеристик можно сделать вывод о том, что любая конкуренция между ВМВС приводит к обоюдному ослаблению водородных связей, вплоть до разрыва одной из них. Характеристики двухцентровой ВМВС сходны с характеристиками главной компоненты трехцентровой ВМВС, что свидетельствует об их идентичности.

Возникает естественный вопрос: почему взаимодействие 1В—2А в **3** отличается от взаимодействия 1А—2В в **2**? Рассмотрим ВМВС с точки зрения взаимного влияния акцепторов в первом случае и доноров — во втором. В случае взаимодействия 1А—2В два атома водорода входят в координационную сферу атома азота. Равновесное расстояние $H \cdots H$, соответствующее одновременному нахождению атомов водорода в координационной сфере азота, составляет 2,27 Å **2**, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода (2,32 ÷ 2,4 Å [50—53]). Таким образом, два донора N—H могут одновременно взаимодействовать с атомом азота, но ценой этого становится ослабление обеих компонент.

В случае взаимодействия 1В—2А в **3**, если исходить из симметричного состояния, два атома азота должны координировать с одним и тем же атомом водорода (см. схему 5). Однако этого не происходит. Равновесное расстояние $N \cdots N$ в асимметричной ВМВС составляет 3,15 Å, что приближается к верхнему пределу суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов (3,00 ÷ 3,16 Å [53—56]). Сближение атомов азота в гипотетическом случае образования бифуркационной связи 1В—2А в **3** привело бы к преобладанию энергии ядер-ядерного и электрон-электронного отталкивания, по отношению к электрон-ядерному притяжению, что делает невозможным формирование симметричной связи в молекуле **3**.

Была проведена оценка энергии внутримолекулярной водородной связи $H \cdots N$ по методике, предложенной Эспиноза [57]. Согласно расчету, наиболее слабая связь образуется в молекуле 2,6-бис-[2-(1*H*-пиррол-2-ил)-винил]-пиридина **2**, когда имеется бифуркация взаимодействия. По отношению к бифуркационной моноводородная связь, реализованная в соединении 2-[2-(1*H*-пиррол-2-ил)-винил]-пиридин **1**, предпочтительнее на 3,87 ккал/моль. В молекуле 2,5-бис-[2-(пиридин-2-ил)-винил]-1*H*-пиррола **3** энергетическая предпочтительность увеличивается до 5,09 ккал/моль.

Таким образом, взаимное отталкивание атомов азота приводит к конкуренции за возможность вхождения в координационную сферу атома водорода. "Проигравший" в данной конкурентной борьбе атом вынужден покинуть координационную сферу водорода и одна из ВМВС в молекуле **3** разрывается. Такой конкуренции в молекулярных системах можно найти особое применение. Если воздействовать на ВМВС с помощью электромагнитного излучения можно разорвать одну водородную связь [58] и дать приоритет в установлении ВМВС ее конкуренту. Применяя электромагнитную активацию молекул, можно запустить маятниковый механизм асимметричных водородных связей и использовать их в качестве молекулярных переключателей.

ВЫВОДЫ

Было установлено, что внутримолекулярные водородные связи, образованные одной акцепторной и двумя донорными группами (1А—2В) существенно отличаются от водородных связей, образованных двумя акцепторными и одной донорной группами (1В—2А). В первом случае, (1А—2В), формируется бифуркационная водородная связь с симметричным расположением донорных групп. Во втором случае, (1В—2А), из-за конкуренции образуется асимметричная внутримолекулярная водородная связь с основной и минорной компонентами. При определенных обстоятельствах основная и минорная компоненты могут между собой меняться местами. Бифуркационная водородная связь по интенсивности взаимодействия уступает асимметричной водородной связи. Асимметричные водородные связи могут быть использованы в качестве молекулярных переключателей при электромагнитной активации разной природы.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Donohue J. // Acta Crystallogr. – 1957. – **10**, N 5. – P. 383.
2. Marsh R.E. // Acta Crystallogr. – 1958. – **11**, N 9. – P. 654.
3. Jönsson P.G., Kvick A. // Acta Crystallogr. B. – 1972. – **28**, N 6. – P. 1827.
4. Giguere P.A. // J. Raman Spectroscop. – 1984. – **15**. – P. 354.
5. Giguere P.A. // J. Chem. Phys. – 1987. – **87**, N 8. – P. 4835.
6. Preissner R., Egner U., Saenger W. // FEBS Lett. – 1991. – **288**. – P. 192.
7. Fritsch V., Westhof E. // J. Amer. Chem. Soc. – 1991. – **113**, N 22. – P. 8271.
8. Liu A., Lu Z., Wang J., Yao L., Li Y., Yan H. // J. Amer. Chem. Soc. – 2008. – **130**, N 8. – P. 2428.
9. Taylor R., Kennard O., Versichel W. // J. Amer. Chem. Soc. – 1984. – **106**, N 1. – P. 244.
10. Jeffrey G.A., Maluszynska H. // J. Mol. Struct. – 1986. – **147**. – P. 127.
11. Desiraju G.R., Steiner T. Weak Hydrogen Bonds: in structural chemistry and biology. – Oxford: Oxford University Press, 1999.
12. Scheiner S. Hydrogen Bonding. A Theoretical Perspective. – NY: Oxford University Press, 1997.
13. Taylor R., Kennard O. // Acc. Chem. Res. – 1984. – **17**. – P. 320.
14. Wessel J.C., Lee J., Peris E. et al. // Chem. Int. Ed. In Engl. – 1995. – **34**. – P. 2507.
15. Martínez-Martínez F.J., Padilla-Martínez I.I., Brito M.A. et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1998. – P. 401.
16. Bureiko S.F., Golubev N.S., Pihlaya K. // J. Mol. Struct. – 1999. – **480/481**. – P. 297.
17. Padilla-Martínez I.I., Martínez-Martínez F.J., García-Báez E.V. et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans 2. – 2001. – P. 1817.
18. Rozas I., Alkorta I., Elguero J. // J. Phys. Chem. A. – 1998. – **102**, N 48. – P. 9925.
19. Bader R.W.F. Atoms in Molecules. A Quantum Theory. – Oxford: Clarendon Press, 1990.
20. Афонин А.В., Ушаков И.А., Петрова О.В. и др. // Журн. орган. химии. – 2000. – **36**, № 7. – С. 1074.
21. Афонин А.В., Ушаков И.А., Симоненко Д.Е. и др. // Журн. орган. химии. – 2005. – **41**, № 12. – С. 1516.
22. Afonin A.V., Ushakov I.A., Mikhaleva A.I., Trofimov B.A. // Magn. Reson. Chem. – 2007. – **45**, N 3. – P. 220.
23. Afonin A.V., Vashchenko A.V., Ushakov I.A. et al. // Magn. Reson. Chem. – 2008. – **46**, N 2. – P. 441.
24. Afonin A.V., Vashchenko A.V. // Magn. Reson. Chem. – 2010. – **48**, N 1. – P. 309.
25. Трофимов Б.А., Степанова З.В., Собенина Л.Н. и др. // Изв. АН, Сер. хим. – 1999. – **48**. – С. 1562.
26. Читанина Н.Н., Степанова З.В., Гаврилова Г.А. и др. // Изв. АН, Сер. хим. – 2000. – **49**. – С. 1945.
27. Читанина Н.Н., Турчанинов В.К., Воронцов И.И. и др. // Изв. АН, Сер. хим. – 2002. – **51**. – С. 107.
28. Ушаков И.А., Афонин А.В., Воронов В.К. и др. // Журн. орган. химии. – 2003. – **39**, № 9 – С. 1318.
29. Степанова З.В., Собенина Л.Н., Михалева А.И. и др. // Журн. орган. химии. – 2003. – **39**, № 10. – С. 1636.
30. Afonin A.V., Ushakov I.A., Sobenina L.N. et al. // Magn. Reson. Chem. – 2006. – **44**, N 1. – P. 59.
31. 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.
32. *Møller C., Plesset M.S.* // *Phys. Rev.* – 1934. – **46**. – P. 618.
 33. *Krishnan R., Binkley J.S., Seeger S., Pople J.A.* // *J. Chem. Phys.* – 1980. – **72**, N 1. – P. 650.
 34. *Clark T., Chandrasekhar J., Spitznagel G.W., Schleyer Pv.R.* // *J. Comput. Chem.* – 1983. – **4**. – P. 294.
 35. *Pulay P.* // *Mol. Phys.* – 1969. – **17**. – P. 197.
 36. *Keith T.A.* AIMAll, Version 11.12.19, 2011. (aim.tkgristmill.com).
 37. *Grabowski S.J.* // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – **338**, N 4-6. – P. 361.
 38. *Wojtulewski S., Grabowski S.J.* // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – **378**, N 3. – P. 388.
 39. *Zupan A., Burke K., Emzerhof M., Perdew J.P.* // *J. Chem. Phys.* – 1997. – **106**, N 24. – P. 10184.
 40. *Zupan A., Perdew J.P., Burke K.* // *Int. J. Quantum Chem.* – 1997. – **61**, N 5. – P. 835.
 41. *Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sanchez P. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2010. – **132**, N 18. – P. 6498.
 42. *Contreras-Garcia J., Johnson E.R., Keinan S. et al.* // *J. Chem. Theory Comput.* – 2011. – **7**, N 3. – P. 625.
 43. *Чупанина Н.Н., Турчанинов В.К., Воронцов И.И. и др.* // *Изв. АН, Сер. хим.* – 2002. – **1**. – С. 107.
 44. *Tang T.H., Dereyey E., Jensen S.J.K., Csizmadia I.G.* // *Eur. Phys. J. D.* – 2006. – **37**, N 2. – P. 217.
 45. *Espinosa E., Alkorta I., Elguero J., Molins E.* // *J. Chem. Phys.* – 2002. – **117**, N 12. – P. 5529.
 46. *Mata I., Molins E., Alkorta I., Espinosa E.* // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – **111**, N 28. – P. 6425.
 47. *Mata I., Alkorta I., Molins E., Espinosa E.* // *Chem. Eur. J.* – 2010. – **16**, N 8. – P. 2442.
 48. *Bankiewicz B., Palusiak M.* // *Comput. Theor. Chem.* – 2011. – **966**, N 1-3. – P. 113.
 49. *Bankiewicz B., Mateczak P., Palusiak M.* // *J. Phys. Chem. A.* – 2012. – **116**, N 1. – P. 452.
 50. *Taylor R., Kennard O., Versichel W.* // *Acta Crystallogr. B.* – 1984. – **40**, N 3. – P. 280.
 51. *Jeffrey G.A., Mitra J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1984. – **106**, N 19. – P. 5546.
 52. *Grabowski S.J.* // *Monatsh. Chem.* – 2002. – **133**. – P. 1373.
 53. *Bondi A.* // *J. Phys. Chem.* – 1964. – **68**. – P. 441.
 54. *Зефиров Ю.В., Зоркий П.М.* // *Журн. структур. химии.* – 1974. – **15**, № 1. – С. 118.
 55. *Taylor R., Kennard O.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1982. – **104**, N 19. – P. 5063.
 56. *Klein R.A.* // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – **425**, N 1-3. – P. 128.
 57. *Espinosa E., Molins E., Lecomte C.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – **285**, N 3-4. – P. 170.
 58. *Matsuhira T., Yamamoto H., Okamura T.* // *Chem. Lett.* – 2009. – **38**, N 7. – P. 666.