

УДК 539.194

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КЕТО-ЕНОЛЬНОЙ ИЗОМЕРИИ
И ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛЕ H₂Salen,
N,N'-ЭТИЛЕН-БИС(САЛИЦИЛИДЕНИМИНА) — ОСНОВАНИИ ШИФФА**

© 2011 В.В. Слизнев*, Г.В. Гиричев

*Ивановский государственный химико-технологический университет**Статья поступила 15 декабря 2009 г.**С доработки — 25 июня 2010 г.*

С использованием теории функционала электронной плотности (DFT/B3LYP) и корреляционно-согласованных валентно-трехэкспонентных *cc-pvtz* базисов гауссовых функций вычислены геометрические параметры, колебательные спектры и энергии изомеризации семи кето-енольных изомерных форм молекулы H₂Salen, N,N'-этилен-бис(салицилиденимина). Энергетически наиболее выгодной является изомер с двумя енольными группами (EE₁) и с геометрической конфигурацией симметрии C₂. Расчеты кето-енольного равновесия показали, что при T ≥ 250 К газовая фаза H₂Salen представляет собой смесь четырех конформеров (ротамеров основного изомера EE₁). Вклад остальных изомеров не превышает нескольких процентов. NBO анализ показал, что система π-сопряженных связей включает не только атомы бензольного фрагмента, но и ближайшие к бензольному фрагменту атомы O, C и N. Показано, что энергетическая стабилизация изомера EE₁ связана с наличием двух сильных внутримолекулярных водородных связей N···N. Внутримолекулярные водородные связи N···N и O···N присутствуют и во всех остальных изомерах. Величина батохромного сдвига частот валентных колебаний O—H и N—H, возникающая вследствие влияния водородных связей, составляет 520—790 см⁻¹.

Ключевые слова: основание Шиффа, H₂Salen, строение, кето-енольная изомерия, внутреннее вращение, конформеры, внутримолекулярная водородная связь, гиперсопряжение, теория функционала электронной плотности.

Молекулы оснований Шиффа и их комплексов с различными металлами являются объектами многочисленных научных исследований. Интерес к этим соединениям вызван тем, что основания Шиффа рассматриваются в качестве материалов в нанотехнологиях при создании различных молекулярных устройств. Кроме того, эти соединения интересны и для биохимии. Существование внутримолекулярной водородной связи и сосуществование различных изомерных форм непосредственно влияет на физические и биохимические свойства оснований Шиффа.

Соединения, относящиеся к основаниям Шиффа, весьма разнообразны по своему составу. Одним из представителей этого многочисленного класса является молекула H₂Salen, N,N'-этилен-бис(салицилиденимина). Это соединение в качестве лиганда образует комплексы с различными металлами. Строение кристаллической фазы комплексов изучено в ряде работ с использованием рентгеноструктурных и спектральных методов. Структура кристаллической фазы H₂Salen исследована авторами работы [1]. По данным [1] геометрическая конфигурация молекулы H₂Salen в кристалле обладает центром инверсии, и атомы азота в этилендиаминовом мостике находятся в *транс*-положении. В то же время геометрическое и электронное строение свободной молекулы H₂Salen до сих пор не изучено.

* E-mail: sliznev@isuct.ru

Целью настоящей работы являлось теоретическое изучение строения различных изомерных форм H₂Salen. Для каждого изомера получены наборы равновесных геометрических параметров, колебательные спектры и изучены особенности химической связи. Для энергетически наиболее выгодного изомера проведен расчет потенциальных кривых внутреннего вращения.

ДЕТАЛИ РАСЧЕТА

Все расчеты проведены по версии PC GAMESS [2] программы GAMESS [3] с использованием теории функционала электронной плотности в варианте DFT/B3LYP [4—6] и корреляционно-согласованных базисов *cc-pVTZ*, (*5s2p1d/3s2p1d*) — H, (*10s5p2d1f/4s3p2d1f*) — C, N, O [7].

Для молекулы H₂Salen были рассмотрены семь кето-енольных форм, отличающихся положением двух атомов водорода и взаимной ориентацией двух бензольных фрагментов. В зависимости от положения кетонной (К) или енольной (Е) групп семь изомеров обозначены как EE₁, EK₁, KK₁, KE, EE₂, EK₂ и KK₂ формы (рис. 1). Для формы EE₁ было изучено внутреннее вращение относительно одинарных связей. Геометрические конфигурации конформеров приведены на рис. 2.

Оптимизация геометрических параметров всех рассмотренных геометрических конфигураций проведена градиентным методом. При оптимизированных значениях геометрических параметров для каждой структуры численным методом, реализованном в программе GAMESS [3], было получено силовое поле и в гармоническом приближении вычислены частоты нормальных колебаний и интенсивности полос в ИК спектрах.

Величины зарядов на атомах и порядков связей были вычислены в рамках формализма NBO [8]. Визуализация натуральных орбиталей связей выполнена при помощи программы ChemCraft [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Геометрические параметры семи изомерных форм и их относительные энергии приведены в табл. 1 и 2. Согласно полученным данным, наименьшей энергией обладает изомер EE₁ с геометрической конфигурацией симметрии C₂. Энергия изомера EK₁ по отношению к основному EE₁ (далее энергия изомеризации) составляет 19,5 кДж/моль. Относительная энергия остальных изомеров лежит в интервале 40—105 кДж/моль. Следует отметить, что неплоское искажение бензольных фрагментов во всех рассмотренных кето-енольных формах незначительно и, как правило, соизмеримо с числовым шумом процедуры оптимизации. Выход связей C1—O, а также связей C6—C7 и C6—C10 из плоскости бензольных фрагментов не превышает 2 и 10° соответственно. Мостиковый фрагмент [—N—C(H₂)—C(H₂)—N—] во всех изомерных формах имеет "шахматную" геометрическую конфигурацию, в которой торсионный угол N—C—C—N составляет величину, близкую к 60° (см. табл. 2). Значения длин связей C—H, N—N и валентных углов α_c(CCH), не указанные в табл. 1 и 2, изменяются в рассмотренных изомерах в пределах 1,080—1,085 Å, 116,2—120,5° (R_c(C—H) и α_c(CCH) в фрагментах А и В); 1,086—1,089 Å, 1,008—1,048 Å, 107,3—110,0° (R_c(C—H), R_c(C—H) и α_c(CCH) во фрагменте [—N—C(H₂)—C(H₂)—N—]).

Эффективные заряды на атомах и порядки связей для всех рассмотренных изомерных форм молекулы H₂Salen приведены в табл. 3. Интересно отметить, что величины порядков связей в одном и том же бензольном фрагменте, а также связей C6—C7 и C7—N1 (или C6—C10 и C10—N2) заметно изменяются при миграции атома водорода от кислорода к азоту (енольный фрагмент переходит в кетонный). Данные табл. 3 показывают, что в енольной форме связи C1—O и C6—C (атомы C1 и C6 принадлежат к бензольному кольцу, атом C (C7 или C10) входит в состав мостикового фрагмента) близки к одинарной связи: порядки 1,02—1,11* —

* Здесь и далее указан интервал изменения параметра в енольном или кетонном фрагменте всех рассмотренных изомеров.

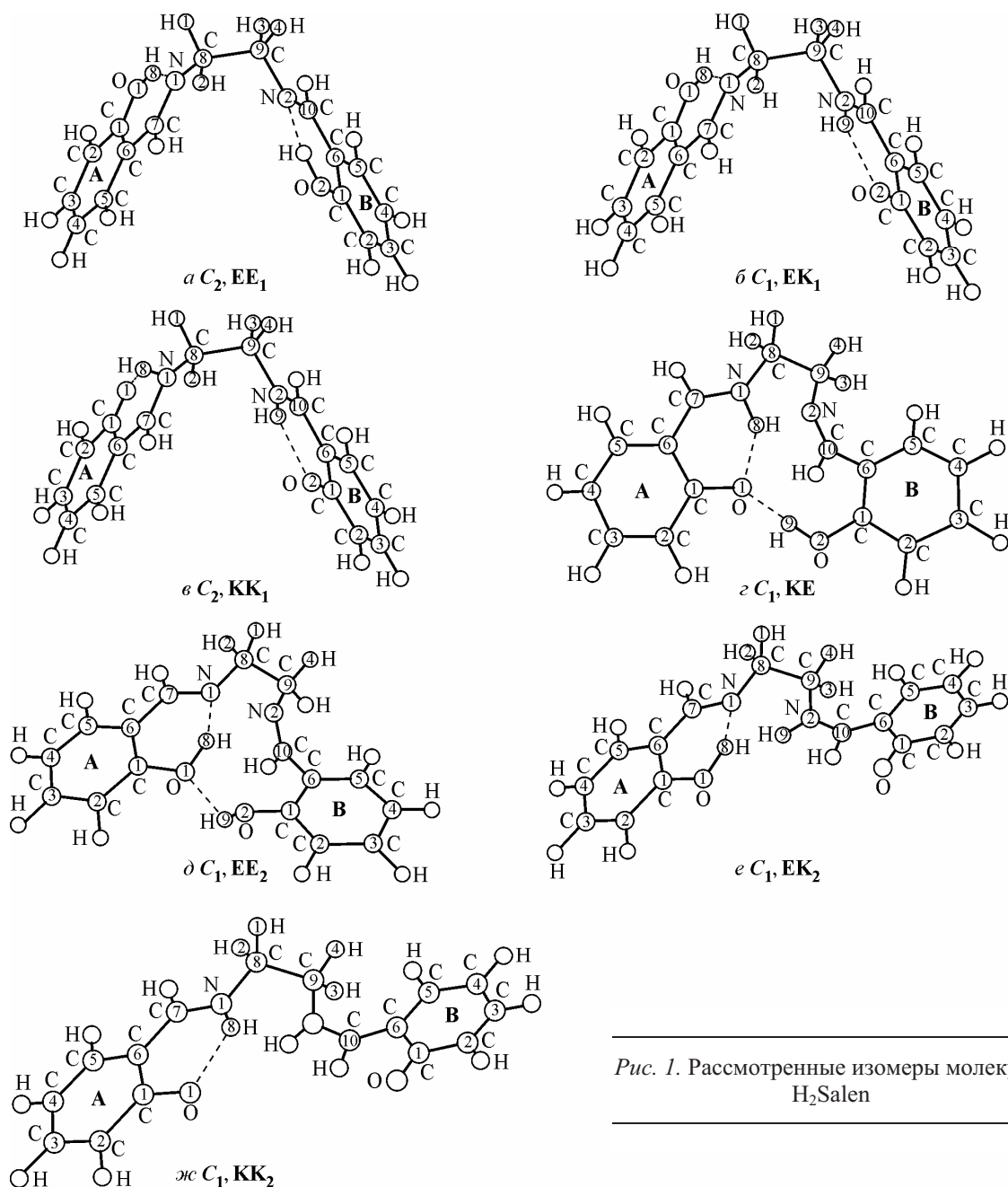
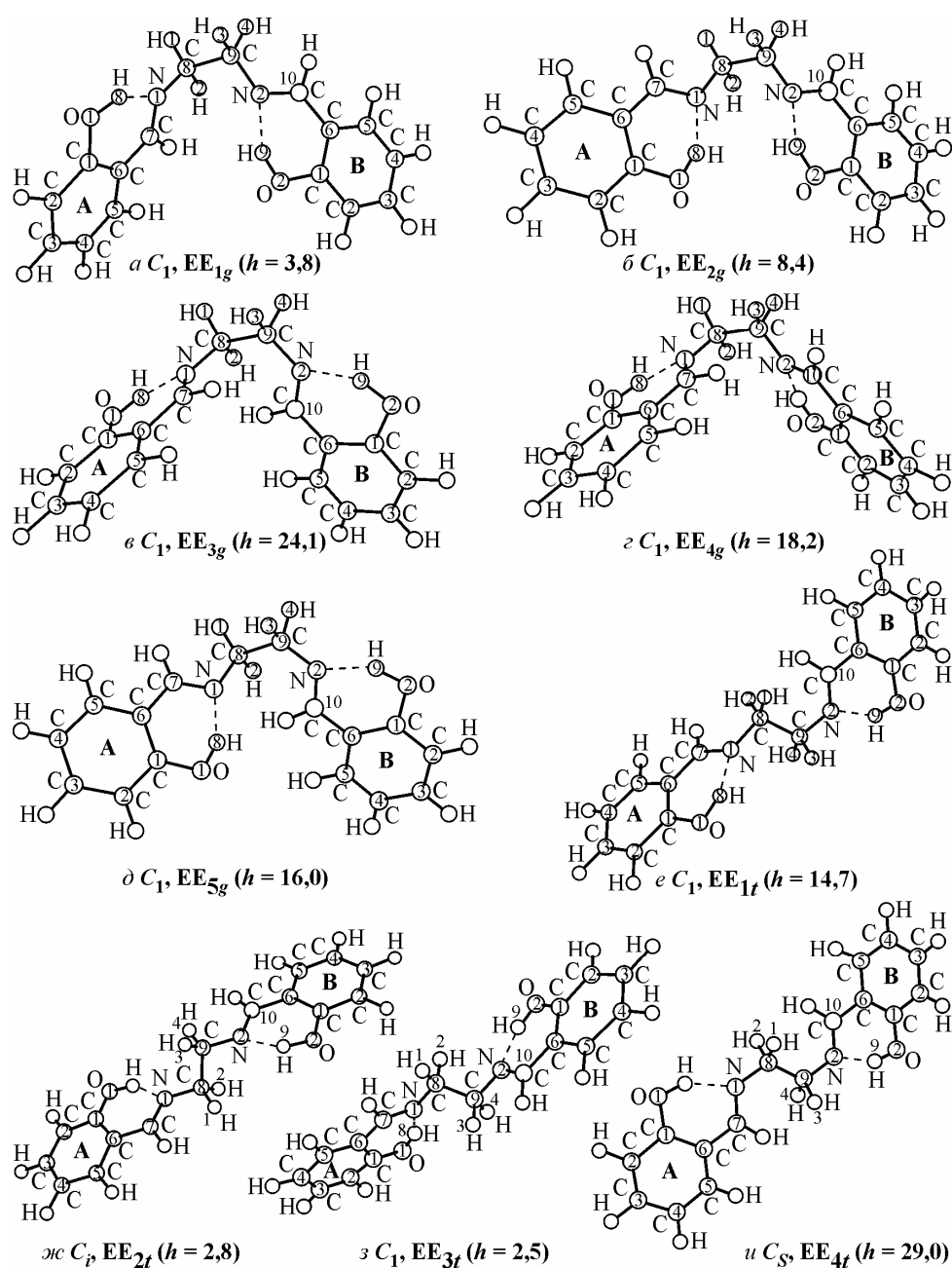


Рис. 1. Рассмотренные изомеры молекулы H_2Salen

$Q(C1-O)$; 0,99—1,11 — $Q(C6-C)$. В этом случае длины связей $C-C$ в бензольном фрагменте изменяются в пределах 1,380—1,417 Å (среднее значение 1,395 Å), порядки связей $C-C$ лежат в пределах 1,27—1,49. Значения валентных углов $\alpha(CCC)$ в бензольном фрагменте отличаются от 120° не более чем на $1,4^\circ$. В целом, геометрические параметры и распределение электронной плотности бензольного фрагмента в енольной форме близки к таковым для бензола.

В случае образования кето-формы и, соответственно, имино-группы происходит значительное перераспределение электронной плотности вблизи атомов азота и кислорода. Порядок связи $C7-N1$ (или $C10-N2$) уменьшается с 1,75—1,93(енол) до 1,30—1,48(кетон), а порядки связей $C6-C$ и $C1-O$ увеличиваются до 1,31—1,45 и 1,36—1,62 соответственно и становятся близкими к полуторным. Соответствующим образом изменяются и длины связей (см. табл. 2, 3). Кроме того, в кето-форме по сравнению с енолом более заметно выражена альтернатива длин и порядков связей $C-C$ в бензольном фрагменте (см. табл. 1 и 3): 1,354—1,495 Å и 1,05—1,69 —

Рис. 2. Ротамеры основного изомера молекулы H_2Salen

интервалы изменения длин и порядков связей С—С соответственно. Максимальное отклонение валентного угла $\alpha(CCC)$ в бензольном фрагменте от 120° составляет $4,5^\circ$. Следует отметить, что связь С1—С6 в бензольном фрагменте кето-формы имеет максимальную длину (1,452—1,495 Å) и наименьший порядок (1,05—1,16) и по своим свойствам близка к одинарной.

Таким образом, проведенный анализ изменения геометрических параметров и порядков связей указывает на наличие π -сопряжения в обоих бензольных фрагментах, стабилизирующее отмеченное выше плоское строение бензольных фрагментов. Величины порядков связей С6—С7 (или С6—С10), С7—N1 (или С10—N2) и С1—O показывают, что в случае кето-формы в π -сопряженную систему включены не только π -орбитали бензольного фрагмента, но и π -орбитали атомов С7(С10), N1(N2) и O1(O2). В енольной форме, как уже упоминалось выше, порядки связей С6—С7 (или С6—С10) и С1—O близки к одинарной, хотя длина их меньше ожидае-

Геометрические параметры* (R_c , Å; α_c , χ_c , град.) бензольных фрагментов (А, В) и относительные энергии (h , кДж/моль) рассмотренных кето-енольных форм молекулы H_2Salen

Параметр	Фрагменты А/В						
	ЕЕ ₁	КК ₁	ЕК ₁	КЕ	ЕЕ ₂	ЕК ₂	КК ₂
$R_c(C1—C2)$	1,397	1,438	1,397/1,439	1,427/1,396	1,394/1,393	1,397/1,457	1,439/1,457
$R_c(C2—C3)$	1,384	1,365	1,384/1,365	1,370/1,386	1,386/1,389	1,384/1,354	1,364/1,354
$R_c(C3—C4)$	1,397	1,422	1,397/1,421	1,415/1,396	1,395/1,390	1,398/1,432	1,424/1,433
$R_c(C4—C5)$	1,382	1,363	1,381/1,364	1,367/1,387	1,384/1,390	1,380/1,357	1,362/1,357
$R_c(C5—C6)$	1,402	1,423	1,403/1,422	1,418/1,400	1,400/1,394	1,404/1,436	1,425/1,437
$R_c(C1—C6)$	1,416	1,463	1,416/1,462	1,452/1,408	1,413/1,400	1,417/1,494	1,464/1,495
$R_c(C1—O)$	1,340	1,264	1,341/1,263	1,279/1,357	1,352/1,365	1,340/1,235	1,261/1,234
$R_c(O—H)$	0,994	—	0,992/—	—/0,989	1,002/0,968	0,990/—	—/—
$\alpha_c(C6C1C2)$	119,4	115,8	119,4/115,7	116,4/119,6	119,9/120,3	119,4/115,5	115,9/115,5
$\alpha_c(C1C2C3)$	120,2	121,3	120,2/121,4	121,2/120,6	120,1/120,0	120,2/122,0	121,3/121,9
$\alpha_c(C2C3C4)$	121,0	122,1	121,0/122,1	122,0/120,3	120,8/120,3	121,1/121,7	122,2/121,8
$\alpha_c(C3C4C5)$	119,0	119,2	119,1/119,1	119,0/119,4	119,2/119,5	119,1/120,0	119,2/120,1
$\alpha_c(C4C5C6)$	121,4	121,0	121,3/121,1	121,1/121,3	121,3/121,0	121,3/121,5	120,9/121,5
$\alpha_c(C5C6C1)$	119,0	120,5	119,0/120,5	120,3/118,8	118,7/118,9	119,0/119,2	120,5/119,2
$\alpha_c(C6C1O)$	121,7	122,0	121,7/122,0	121,4/121,9	121,1/117,3	121,9/122,8	121,9/122,8
$\alpha_c(C1OH)$	107,2	—	107,2/—	—/111,8	106,4/111,0	107,6/—	—/—
$\chi_c(OC1C2C3)$	180,0	179,8	179,9/179,9	—179,6/—179,1	179,2/—178,1	179,9/—179,3	179,7/—179,5
$\chi_c(НОС1С2)$	179,5	—	179,2/—	—/—125,6	176,4/—40,0	179,5/—	—/—
h	0	43,4	20,2	65,6	66,4	78,3	105,4
$h + ZPE^{**}$	0	41,6	19,5	64,6	64,1	79,0	104,9

*Обозначения атомов и бензольных фрагментов приведены на рис. 1.

** $h + ZPE$ — относительная энергия с учетом поправки на энергию нулевых колебаний.

мой для одинарной связи. По-видимому, в классическом представлении π -орбитали атомов О и С7(С10) не перекрываются с π -орбиталями ближайших атомов углерода, входящих в состав бензольного фрагмента, или это перекрывание невелико (изомер ЕЕ₁, ЕК₁, ЕК₂). С другой стороны, результаты NBO анализа показывают, что для енольного фрагмента характерны довольно значительные энергии взаимодействия (E^2) неподеленной пары атома кислорода ($lp(O)$) и разрыхляющей π -орбитали связи С1—С6 ($\pi^*(C1—C6)$), а также орбиталей $\pi(C1—C6)$ и $\pi^*(C7—N1)$ или $\pi^*(C10—N2)$: $E^2(lp(O)—\pi^*(C1—C6)) \approx 146$, $E^2(\pi(C1—C6)—\pi^*(C7—N1)) \approx 84$ кДж/моль. Очевидно, в еноле присутствует гиперсопряжение π -системы бензольного фрагмента с неподеленной парой атома кислорода и с разрыхляющей π -орбиталью связи С7—N1(С10—N2). Таким образом, и в енольном фрагменте π -орбитали атомов О, С7(С10) и N1(N2) также участвуют в создании общей π -сопряженной системы. По-видимому, наличие общей π -сопряженной системы объясняет то, что угол выхода связей С1—О, С6—С7, С6…N1, С6—С10 и С6…N2 из плоскости соответствующего бензольного фрагмента не превышает нескольких градусов (см. табл. 1 и 2). Следовательно, молекулу H_2Salen можно представить в виде двух π -сопряженных систем, соединенных мостиком [$—C(H_2)—C(H_2)—$].

Пространственное расположение атомов в равновесных конфигурациях рассмотренных изомерных форм (см. рис. 1) указывает на наличие внутримолекулярных водородных связей (ВМВС):

Т а б л и ц а 2

Геометрические параметры* фрагмента [—C(H)—N(H)—C(H₂)—C(H₂)—N(H)—C(H)—]
в рассмотренных изомерах молекулы H₂Salen

Параметр	EE ₁	KK ₁	EK ₁	KE	EE ₂	EK ₂	KK ₂
R _c (C6—C7)	1,452	1,396	1,450	1,407	1,456	1,449	1,392
R _c (C7—N1)	1,279	1,320	1,280	1,308	1,276	1,282	1,325
R _c (N1—C8)	1,448	1,443	1,446	1,456	1,451	1,450	1,449
R _c (C8—C9)	1,534	1,539	1,536	1,534	1,532	1,527	1,528
R _c (C9—N2)	1,448	1,443	1,446	1,451	1,454	1,453	1,451
R _c (N2—C10)	1,279	1,320	1,318	1,272	1,267	1,339	1,342
R _c (C10—C6)	1,452	1,396	1,397	1,484	1,497	1,379	1,378
α _c (C1C6C7)	121,2	119,3	121,3	119,8	121,2	121,3	119,2
α _c (C6C7N1)	123,0	122,5	123,1	122,9	122,7	123,3	122,8
α _c (C7N1C8)	119,6	125,4	119,5	126,5	119,7	119,4	125,0
α _c (N1C8C9)	111,4	112,4	111,1	109,1	111,7	111,3	112,3
α _c (C8C9N2)	111,4	112,4	112,6	108,4	110,4	110,5	110,9
α _c (C9N2C10)	119,6	125,4	125,4	121,0	120,8	129,1	128,9
α _c (N2C10C6)	123,0	122,5	122,8	130,3	127,8	132,7	132,7
α _c (C10C6C1)	121,2	119,3	119,4	119,8	119,6	113,5	113,5
α _c (C6C7H)	116,3	120,1	116,2	119,5	116,4	116,2	120,0
α _c (C7N1H)	—	111,0	—	111,4	—	—	111,0
α _c (C6C10H)	116,3	120,1	120,0	114,1	116,0	113,7	113,8
α _c (C10N2H)	—	111,0	111,3	—	—	115,8	115,8
χ _c (C8N1C7C6)	-179,6	-176,7	-179,4	-168,2	-179,6	179,1	175,3
χ _c (C9C8N1C7)	119,0	106,0	118,2	142,0	125,3	133,3	134,6
χ _c (N2C9C8N1)	-69,4	-65,7	-68,4	-55,9	-70,2	-59,9	-59,6
χ _c (C8C9N2C10)	119,0	106,0	103,7	125,8	127,3	162,2	156,6
χ _c (HC10C6C1)	-179,9	-178,4	-178,8	47,0	83,3	-3,5	-4,8

* Обозначения атомов приведены на рис. 1, единицы измерения — в табл. 1.

- изомер EE₁ — две ВМВС, R_c(N1…H8) = R_c(N2…H9) = 1,737 Å;
- EK₁ — две ВМВС, R_c(N1…H8) = 1,7435, R_c(O2…H9) = 1,667 Å;
- KK₁ — две ВМВС, R_c(O1…H8) = R_c(O2…H9) = 1,651 Å;
- KE — две ВМВС, R_c(O1…H8) = 1,686 Å, R_c(O1…H9) = 1,703 Å;
- EE₂ — две ВМВС, R_c(N1…H8) = 1,705 Å, R_c(O1…H9) = 2,080 Å;
- EK₂ — одна ВМВС, R_c(N1…H8) = 1,761 Å;
- KK₂ — одна ВМВС, R_c(O1…H8) = 1,655 Å.

Приведенные выше значения длин ВМВС свидетельствуют об образовании сильных внутримолекулярных водородных связей. С этим выводом согласуются также полученные в расчете НВО величины энергий взаимодействия (~125 кДж/моль) электронных оболочек атомов Н8 и/или Н9 с неподеленными электронными парами атомов О или N. Перекрытие неподеленной пары атома азота и частично заселенной разрыхляющей орбитали σ*(O—H), приводящее к появлению ВМВС, показано на рис. 3 для двух конформеров основного изомера EE₁. Следует отметить, что в основном EE₁ и в двух наиболее близко расположенных по энергии EK₁ и KK₁ изомерах водородные связи образуются внутри каждой π-сопряженной системы (см. выше).

Т а б л и ц а 3

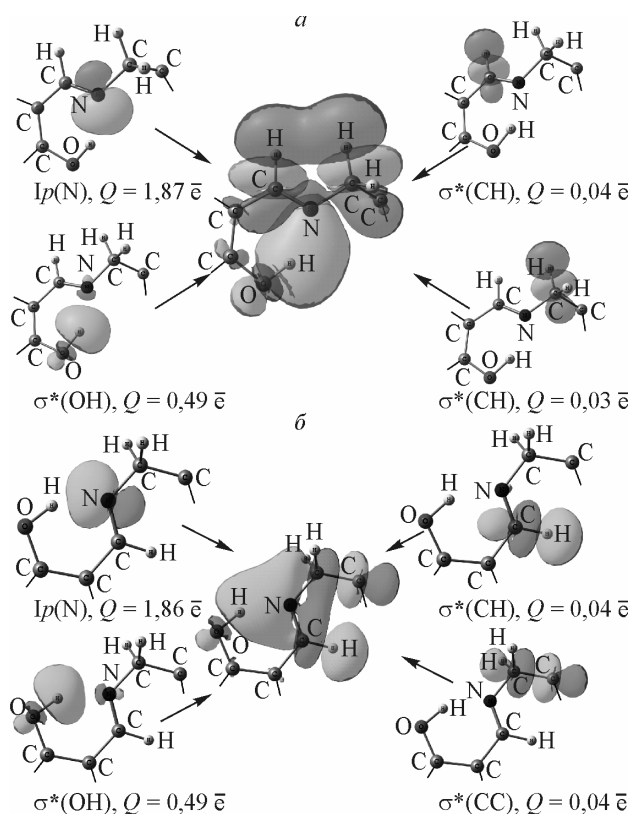
Результаты анализа распределения электронной плотности* в бензольных фрагментах рассмотренных изомерных форм H_2Salen (q — заряды на атомах (в долях элементарного заряда), Q — порядки связей)

Параметр	ЕЕ ₁	КК ₁	ЕК ₁	КЕ	ЕЕ ₂	ЕК ₂	КК ₂
Фрагменты А/В							
$q(C1)$	0,37	0,44	0,37/0,44	0,44/0,35	0,36/0,33	0,38/0,47	0,45/0,48
$q(C2)$	-0,26	-0,28	-0,26/-0,28	-0,28/-0,24	-0,26/-0,26	-0,26/-0,27	-0,28/-0,27
$q(C3)$	-0,16	-0,15	-0,15/-0,15	-0,14/-0,18	-0,16/-0,18	-0,15/-0,16	-0,14/-0,16
$q(C4)$	-0,24	-0,26	-0,24/-0,27	-0,26/-0,23	-0,24/-0,22	-0,24/-0,25	-0,26/-0,25
$q(C5)$	-0,15	-0,14	-0,14/-0,14	-0,14/-0,18	-0,15/-0,18	-0,14/-0,17	-0,14/-0,17
$q(C6)$	-0,19	-0,23	-0,19/-0,24	-0,23/-0,18	-0,17/-0,16	-0,19/-0,26	-0,23/-0,26
$q(O)$	-0,67	-0,69	-0,67/-0,69	-0,75/-0,72	-0,71/-0,69	-0,66/-0,63	-0,67/-0,62
$Q(C1—C2)$	1,35	1,19	1,35/1,19	1,23/1,37	1,37/1,38	1,35/1,12	1,18/1,12
$Q(C2—C3)$	1,48	1,62	1,48/1,62	1,58/1,46	1,46/1,44	1,48/1,69	1,62/1,69
$Q(C3—C4)$	1,39	1,26	1,39/1,26	1,30/1,42	1,41/1,43	1,39/1,21	1,25/1,20
$Q(C4—C5)$	1,48	1,60	1,48/1,59	1,57/1,46	1,47/1,44	1,49/1,65	1,61/1,65
$Q(C5—C6)$	1,35	1,24	1,35/1,25	1,27/1,38	1,36/1,42	1,34/1,20	1,23/1,20
$Q(C1—C6)$	1,27	1,12	1,27/1,12	1,16/1,32	1,28/1,34	1,27/1,05	1,11/1,05
$Q(C1—O)$	1,11	1,46	1,11/1,46	1,36/1,04	1,07/1,02	1,11/1,61	1,47/1,62
$Q(O—H8)$	0,64	—	0,64/—	-/0,65	0,62/0,72	0,65/—	-/—
Фрагмент [—C(H)—N(H)—C(H ₂)—C(H ₂)—N(H)—C(H)—]							
$q(C7)$	0,14	0,17	0,15	0,19	0,14	0,14	0,16
$q(N1)$	-0,51	-0,52	-0,52	-0,48	-0,49	-0,53	-0,54
$q(C8)$	-0,19	-0,19	-0,20	-0,19	-0,19	-0,20	-0,19
$q(C9)$	-0,19	-0,19	-0,19	-0,23	-0,22	-0,20	-0,20
$q(N2)$	-0,51	-0,52	-0,51	-0,45	-0,42	-0,53	-0,53
$q(C10)$	0,14	0,17	0,17	0,14	0,15	0,16	0,16
$q(H8)/q(H9)$	0,50	0,45	0,50/0,45	0,45/0,51	0,51/0,50	0,50/0,39	0,45/0,39
$Q(C6—C7)$	1,13	1,36	1,14	1,31	1,12	1,14	1,38
$Q(C7—N1)$	1,76	1,41	1,75	1,48	1,78	1,75	1,39
$Q(C8—N1)$	1,01	0,99	1,01	0,97	1,00	1,01	0,98
$Q(C8—C9)$	0,99	0,98	0,98	0,99	0,99	1,00	1,01
$Q(C9—N2)$	1,01	0,99	0,98	1,02	1,01	0,97	0,98
$Q(C10—N2)$	1,76	1,41	1,42	1,88	1,93	1,31	1,30
$Q(C10—C6)$	1,13	1,36	1,35	1,04	0,99	1,45	1,46
$Q(N1—H8)$	—	0,67	—	0,68	—	—	0,67
$Q(N2—H9)$	—	0,67	0,68	—	—	0,81	0,81

* Величины зарядов атомов водорода, участвующих в образовании связей С—Н, и порядки этих связей изменяются в пределах 0,16—0,23 и 0,89—0,93 соответственно.

В результате возникают два шестичленных цикла, замкнутых сильной ВМВС. Значения относительных энергий (см. табл. 1) показывают, что образование ВМВС N1...H8 и N2...H9 в основном изомере ЕЕ₁ являются энергетически более предпочтительным по сравнению с образованием ВМВС O1...H8 и O2...H9 в изомере КК₁. Энергия изомеризации последнего составляет 43,4 кДж/моль, а в пересчете на одну ВМВС — 21,7 кДж/моль. Интересно, что значение 21,7 кДж/моль всего на 1,5 кДж/моль отличается от величины относительной энергии изомера

Рис. 3. Натуральные орбитали и гиперсопряжение в двух конформерах основного изомера молекулы H_2Salen : а) связь N2—C10 заслоняет связь C9—H3; б) связь N2—C10 заслоняет связь C9—C8



ЕК₁ (20,2 кДж/моль) с двумя различными ВМВС N1...H8 и O2...H9. По-видимому, близость энергий (21,7 и 20,2 кДж/моль) указывает на то, что две π -сопряженных системы слабо взаимодействуют друг с другом в изомерах ЕЕ₁, ЕК₁ и КК₁.

В изомерах КЕ и ЕЕ₂ также присутствуют две водородные связи. Однако одна из них (O1...H9) соединяет атомы кислорода и водорода, входящие в различные π -сопряженные системы. По-видимому, тот факт, что длина этой ВМВС выше длин подобных связей в изомерах ЕЕ₁, ЕК₁ и КК₁, приводит к энергетической дестабилизации изомеров КЕ и ЕЕ₂. Интересно, что два последних изомера обладают весьма близкой энергией изомеризации. Возможно, это связано с тем, что в изомере КЕ возникновение энергетически менее выгодной ВМВС O1...H8 скомпенсировано образованием более короткой (на 0,37 Å) связи O1...H9.

Изомеры ЕК₂ и КК₂ с наибольшими величинами энергий изомеризации имеют только одну ВМВС. Разность относительных энергий изомеров ЕК₂ и КК₂ составляет 27,1 кДж/моль, свидетельствуя о большей стабильности формы ЕК₂. Эта величина подтверждает сделанный выше вывод о предпочтительности образования ВМВС N...H по сравнению с ВМВС O...H.

Полученные нами колебательные спектры изомеров позволяют проанализировать влияние ВМВС на частоты валентных колебаний N—H и O—H. Частота валентного колебания N2—H в изомере КК₂ равна 3596 см⁻¹ (близкое значение 3595 см⁻¹ получено в изомере ЕК₂). Частота валентного O1—H в одном из рассчитанных нами конформеров изомера ЕЕ₂ равна 3818 см⁻¹. Атомы водорода в имино- (N2—H) и в гидроксигруппах таутомеров КК₂ и ЕЕ_{2к} не участвуют в образовании ВМВС и, очевидно, значения соответствующих частот колебаний можно принять в качестве реперных величин, не искаженных влиянием ВМВС. Значения частот колебаний иминогрупп N—H в изомерах ЕК₁, КК₁, КЕ и КК₂ равны 2987, 2950, 3069 и 2946 см⁻¹ соответственно. Наименьшее значение частоты N—H колебания соответствует наименьшему значению длины соответствующей ВМВС O...H, свидетельствуя о существенном ослаблении связи N—H, сопровождающем образование водородной связи. Частоты колебаний гидроксильной группы O—H составляют 3184(3178), 3208, 3281, 3254 и 3028(3707) см⁻¹ в изомерах ЕЕ₁, ЕК₁, КЕ, ЕК₂ и ЕЕ₂ соответственно. Так же как в случае иминогруппы, изменение частоты колебания гидроксильной группы коррелирует с уменьшением длины соответствующей ВМВС N...H или O...H.

Таким образом, наличие ВМВС приводит к батохромному сдвигу частот валентных колебаний имино- и гидроксигрупп в рассмотренных изомерных формах молекулы H_2Salen . Величины батохромного сдвига частот валентных колебаний гидроксильной группы составляют 564—790 см⁻¹ и иминогруппы 527—650 см⁻¹. Величина батохромного сдвига возрастает с уменьшением длины соответствующей водородной связи.

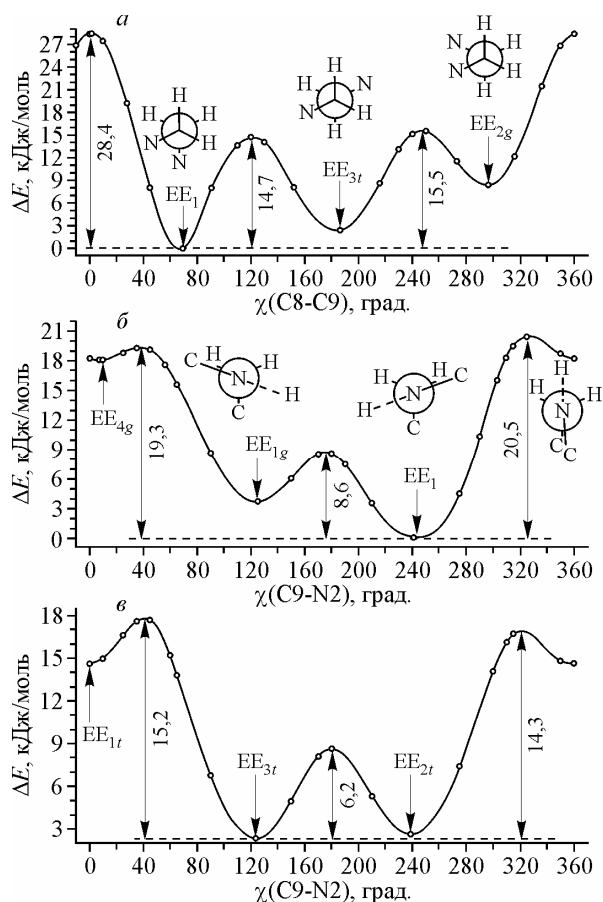


Рис. 4. Потенциальные функции внутреннего вращения в основном изомере молекулы H_2Salen : а) вращения относительно связи $C8-C9$; б) вращения относительно связи $C9-N2$ (связи $C8-N1$ и $C9-N2$ — в *gauche*-положении); в) вращения относительно связи $C9-N2$ (связи $C8-N1$ и $C9-N2$ — в *trans*-положении)

ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ

Данные табл. 3 показывают, что связи $C8-C9$, $C8-N1$ и $C9-N2$ в этилендиаминовом мостике являются одинарными. Кроме того, как было показано выше, взаимодействие двух π -сопряженных систем в основном изомере EE_1 невелико. Следовательно, вращение двух частей молекулы относительно одинарных связей может привести к появлению конформеров с низкими энергиями изомеризации. Потенциальные кривые внутреннего вращения показаны на рис. 4. Изучение вращения относительно связи $C8-C9$ (см. рис. 4, а) показывает, что имеется три конформера с атомами азота в *gauche*- и *trans*-положениях и разделенных довольно высокими барьерами. Потенциальные кривые внутреннего вращения относительно связи $C9-N2$ были получены при двух положениях атомов азота в этилендиаминовом мостике: рис. 4, б — *gauche*-положение; рис. 4,

в — *trans*-положение. Вычисленные значения высот барьеров (см. рис. 4) свидетельствуют о заторможенном вращении как относительно связи $C8-C9$, так и связи $C9-N2$ (или $C8-N1$).

Результаты расчета потенциальных кривых внутреннего вращения показывают, что при вращении относительно связи $C8-C9$ минимумам соответствуют конфигурации, в которых 4 атома водорода и 2 атома азота образуют шахматную конфигурацию (см. рис. 4, а). Конфигурации с заслоненным расположением четырех атомов Н и двух атомов N соответствуют вершине барьера вращения. Изучение вращения относительно связи $C9-N2$ (см. рис. 4, б и в) показывает, что минимумам отвечают конфигурации, в которых связь $N2-C10$ поочередно заслоняет связи $C9-N3$, $C9-N4$ и $C9-C8$. Такая же ситуация будет наблюдаться при рассмотрении вращения относительно одинарной связи $N1-C8$. Таким образом, потенциальная поверхность, описывающая внутреннее вращение относительно трех одинарных связей $C8-C9$, $C8-N1$ и $C9-N2$, насчитывает 27 минимумов. Только 9 конформеров из 27 (см. рис. 2) обладают отличающимися геометрическими параметрами и различными энергиями изомеризации. Значения двугранных углов этилендиаминового мостика, энергий изомеризации девяти конформеров приведены в табл. 4. Отметим, что наиболее существенно в процессе внутреннего вращения изменяются геометрические параметры этилендиаминового мостика: $\Delta R_e = 0,005-0,009 \text{ \AA}$, $\Delta \alpha_e = 2,4-10,2^\circ$. Изменения остальных геометрических параметров не превышают $0,003 \text{ \AA}$ и $1,1^\circ$ для расстояний и валентных углов соответственно.

Минимумам на потенциальных кривых внутреннего вращения относительно связей $C9-N2$ и $C8-N1$, как было отмечено выше, соответствуют конфигурации с заслоненными связями $C-N$ и $C-C$ этилендиаминового мостика. Проведенный на примере основного изомера EE_1 и конформера EE_{3g} NBO анализ показал, что имеется несколько натуральных орбиталей, отвечающих за энергетическую стабилизацию конформеров с заслоненными связями. Фрагмент молекулы вместе с натуральными орбиталями и их перекрыванием показаны на рис. 3. Данные NBO анализа и рис. 3 свидетельствуют о том, что неподделенная пара атома азота взаимодейст-

Т а б л и ц а 4

Значения двугранных углов и относительных энергий* изомеров EE_{1g}, EE_{2g}, EE_{3g}, EE_{4g}, EE_{5g}, EE_{1t}, EE_{2t}, EE_{3t}, EE_{4t}

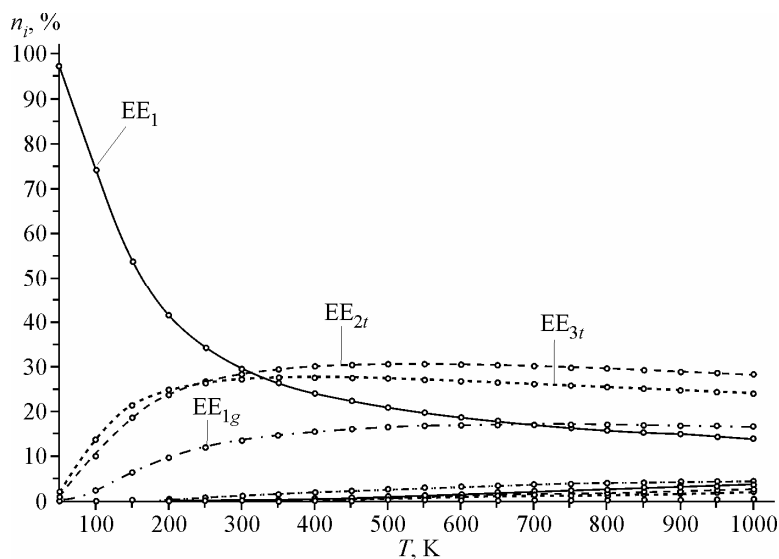
Изомер	$\chi_e(\text{C9C8N1C7})$	$\chi_e(\text{N2C9C8N1})$	$\chi_e(\text{C8C9N2C10})$	h	$h + \text{ZPE}$
EE _{1g}	118,5	291,6	235,0	3,6	3,3
EE _{2g}	240,2	296,6	240,6	8,3	7,7
EE _{3g}	354,3	290,1	354,5	24,0	24,1
EE _{4g}	350,0	289,2	137,4	18,1	17,5
EE _{5g}	238,5	288,6	3,5	15,8	15,4
EE _{1t}	119,1	176,6	359,1	14,6	14,0
EE _{2t}	121,2	180,0	238,8	2,6	2,2
EE _{3t}	236,5	186,6	236,1	2,4	1,8
EE _{4t}	0,3	180,0	359,7	28,8	28,2

* Обозначения атомов приведены на рис. 2, единицы измерения — в табл. 1.

вует с частично заселенными разрыхляющими σ^* -орбиталями связей С—Н или С—С. Подобная ситуация в литературе определена как гиперсопряжение (см., например, [10]). Более того, как следует из рис. 3, а, в случае конформера с заслоненной связью С—Н присутствует также перекрывание между двумя разрыхляющими σ^* -орбиталями связей С—Н. Для изомеров с заслоненной связью С—С дополнительное перекрывание между разрыхляющими связями С—Н или С—С отсутствует (см. рис. 4, б), и, возможно, по этой причине такие конформеры имеют довольно высокие значения энергий изомеризации (15—29 кДж/моль). Интересно отметить, что одна и та же неподеленная пара атома азота, с одной стороны, ответственна за гиперсопряжение и, следовательно, за стабилизацию соответствующих конформеров, а с другой — за образование сильной ВМВС (см. рис. 3), образующейся за счет перекрывания неподеленной пары атома азота и частично заселенной орбитали $\sigma^*(\text{OH})$.

С целью прогнозирования состава газовой фазы был проведен расчет констант равновесия реакций изомеризации между основным EE₁, двумя ближайшими изомерами EK₁ и KK₁ и всеми ротамерами, приведенными на рис. 2. Необходимые для расчета констант равновесия термодинамические функции всех изомеров были вычислены в приближении "жесткий ротатор—гармонический осциллятор" с использованием величин геометрических параметров и частот нормальных колебаний, полученных в данной работе. График изменения мольных долей изомеров с ростом температуры приведен на рис. 5. Результаты расчета констант равновесия показывают, что газовая фаза при температуре выше 250 К представляет собой смесь четырех конформеров с мольной долей каждого ~15—30 %. Мольная доля остальных изомеров не

Рис. 5. Изменение мольной доли различных конформеров в зависимости от температуры



превышает нескольких процентов. Наибольшее значение мольной доли было получено для *транс*-конформера EE_{2t} . Интересно отметить, что согласно данным рентгеноструктурного анализа [1] геометрическая структура молекулы H_2Salen в кристалле близка к конформации EE_{2t} . Возможно, в этом случае реализуется более плотная упаковка молекул в кристалле. Сравнение геометрических параметров показывает, что максимальные отклонения теоретических величин от рентгеноструктурных данных [1] не превышают $0,013 \text{ \AA}$ для расстояний C—C, C—N и C—O, что сопоставимо с погрешностями эксперимента. Исключением является расстояние C—C в этилендиаминовом мостике, рассчитанное значение которого выше рентгеноструктурного на $0,036 \text{ \AA}$. Различия значений рассчитанных и измеренных валентных и торсионных углов достигают $3,9$ и $7,1^\circ$ соответственно, и это может быть объяснено влиянием межмолекулярных взаимодействий в кристалле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые проведено изучение строения свободной молекулы H_2Salen — основания Шиффа. Энергетически наиболее выгодным является изомер EE_1 . При $T \geq 250 \text{ K}$ газовая фаза представляет собой смесь четырех конформеров; примесь остальных изомеров составляет несколько процентов.

Анализ распределения электронной плотности указывает на наличие π -сопряжения в обоих бензольных фрагментах. Кроме того, π -сопряженная система охватывает и π -орбитали ближайших к бензольному фрагменту атомов O, C и N. Таким образом, молекула H_2Salen представляет собой две π -сопряженные системы, соединенные мостиком $[-C(H_2)-C(H_2)-]$.

Характерной особенностью строения рассмотренных изомерных форм молекулы H_2Salen является образование внутримолекулярных водородных связей. Наибольшая энергетическая стабилизация изомеров достигается при образовании $VMBC N \cdots N$. Различие в энергиях $VMBC N \cdots N$ и $O \cdots N$ составляет $\sim 20 \text{ кДж/моль}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-03-00656-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bresciani Pahor N., Calligaris M., Nardin G., Randaccio L.* // Acta Crystallogr. – 1978. – **B34**. – P. 1360 – 1363.
2. *Granovsky A.A.* PC GAMESS version 7.1.C (Firefly): <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
3. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**, N 11. – P. 1347 – 1363.
4. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 5648 – 5652.
5. *Stephens P.J., Devlin F.J., Chablowski C.F., Frisch M.J.* // J. Phys. Chem. – 1994. – **98**. – P. 11623 – 11627.
6. *Hertwig R.H., Koch W.* // Chem. Phys. Lett. – 1997. – **268**. – P. 345 – 351.
7. *Dunning T.H. Jr.* // J. Chem. Phys. – 1989. – **90**, N 2. – P. 1007 – 1023.
8. *Glendening E.D., Badenhoop J.K., Reed A.E. et al.* NBO 5.G. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI (2004); <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>.
9. *Zhurko G.A., Zhurko D.A.* ChemCraft version 1.6 (build 312): <http://www.chemcraftprog.com/index.html>.
10. *IUPAC Gold Book*: <http://goldbook.iupac.org/H02924.html>.