

УДК 532.83:544.18

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ В КОМПЛЕКСАХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА С УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ© 2011 Г.А. Журко¹, В.В. Александрыйский^{1,2*}, В.А. Бурмистров^{1,2}¹Ивановский государственный химико-технологический университет²Институт химии растворов РАН, Иваново

Статья поступила 16 апреля 2010 г.

Методом квантово-химических расчетов изучена структура и энергетика комплексов ряда оснований Шиффа (ОШ) с уксусной кислотой. Результаты расчетов позволяют говорить о наличии в таких комплексах наряду с Н-связью $\text{CH}_3\text{COOH}\dots\text{N}=\text{CH}$ слабой водородной связи между атомами кислорода кислоты и ароматическими протонами ОШ. Структура комплексов подтверждена экспериментально посредством измерения ядерного эффекта Оверхаузера. Изучено влияние свойств терминальных заместителей ОШ на стабильность комплексов ОШ—кислота.

Ключевые слова: основания Шиффа, азометины, бензилиденанилин, квантовая химия, водородная связь, ядерный эффект Оверхаузера.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее перспективных направлений развития химии жидких кристаллов является создание супрамолекулярных мезогенов, способных к самосборке за счет специфических взаимодействий, в частности, водородных связей между комплементарными заместителями — электронодонорами и протонодонорами. В последние десятилетия появилось достаточно много молекулярных структур такого типа [1], однако исследованию влияния самосборки мезогенов на мезоморфные и физические свойства ЖК посвящено довольно мало работ, что связано, прежде всего, со значительными экспериментальными трудностями изучения специфических взаимодействий в жидкокристаллических системах.

Ранее нами было экспериментально исследовано влияние образования водородной связи с участием электронодонорных нематических растворителей (азометины, производные фенилбензоата, азобензола и азоксибензола) и протонодонорных немезоморфных веществ (кислоты, спирты) на мезоморфные и физические свойства жидкокристаллических растворов. Были установлены закономерности воздействия немезогена на ориентационную упорядоченность, параметры фазовых диаграмм, термодинамику растворения и другие характеристики [2]. При этом было показано, что определяющими являются два фактора — геометрические параметры Н-комплексов и ориентационная упорядоченность жидкокристаллического растворителя. В то же время сведения о стереохимии комплексов были получены лишь из косвенных данных.

В связи с этим в настоящей работе были проведены квантово-химические расчеты Н-комплексов уксусной кислоты (УК) с основаниями Шиффа (ОШ). Выбор оснований Шиффа в качестве электронодонорного компонента был обусловлен тем, что азометины образуют прочные комплексы с взаимоперечным расположением компонентов [2, 3], в то время как протонодонор — уксусная кислота — обладает наиболее отчетливым ассоциативным состоянием (циклический димер).

* E-mail: NMR@isuct.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расчеты выполнены с использованием программы PCGAMESS/Firefly [4] методом V3LYP/6-311G(*d,p*).

Спектры ЯМР 4-этилоксибензилиден-4'-бутиланилина (ЭББА) получены с использованием Bruker-AC200 (с рабочей частотой 50 МГц при измерениях на ядрах ^{13}C). Химические сдвиги ядер ^{13}C измеряли относительно циклогексана (27,6 м.д.) с последующим переводом в δ -шкалу ТМС.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате квантово-химической оптимизации структуры супермолекул ОШ—уксусная кислота установлено, что при образовании водородной связи возможны три Н-комплекса с различным положением молекулы кислоты, отвечающие локальным минимумам на поверхности потенциальной энергии (рис. 1).

Для бензилиденанилина (БА) нами были проведены расчеты двумя базисами: без диффузных функций (V3LYP/6-311G(*d,p*)) и расширенным базисом (V3LYP/aug-cc-pVTZ). Результаты расчетов, приведенные в табл. 1, показали их небольшое отличие. Хотя энергии Н-связи в комплексах БА с уксусной кислотой (ΔE), рассчитанные с учетом диффузных функций, оказались ниже, чем в методе V3LYP/6-311G(*d,p*), соотношение между энергиями трех комплексов и их структура (длины Н-связей $r_{\text{N}\dots\text{H}\text{O}}$, $r_{\text{CH}\dots\text{O}}$) согласно этим двум методам приблизительно совпадают. Поэтому для экономии машинного времени и ресурсов все дальнейшие расчеты были проведены без учета диффузных функций.

В этих структурах, кроме основной Н-связи азот—водород, как мы полагаем, имеют место также слабые водородные связи с участием атомов кислорода УК и ароматических протонов ОШ. Для некоторых производных БА нами были проведены расчеты всех трех комплексов, которые показали, что структура С для всех молекул наиболее выгодна энергетически, по сравнению со структурой В, а наименее стабильна структура А. В табл. 2 приведены энергии Н-связи УК—ОШ с различными терминальными заместителями.

Наличие слабой водородной связи с участием атома водорода бензольного кольца может явиться важной особенностью комплексов такого рода, влияющей на их общую устойчивость. Следует отметить, что вывод о существовании такой водородной связи сделан по косвенным данным (относительная стабильность структур комплексов со сравнительно небольшими расстояниями Н...О), причем расчеты в данном случае не позволяют оценить прочность этой "вторичной" связи. Длина межъядерного расстояния Н...О=C— около 2,3 Å в оптимизированных структурах говорит о том, что эта связь является достаточно слабой. В связи с этим представляет значительный интерес экспериментальное подтверждение ее наличия и роли в общей устойчивости Н-комплекса.

Учитывая, что следствием донорно-акцепторных взаимодействий является перераспределение электронной плотности во взаимодействующих молекулах, нами были получены спектры ЯМР ^{13}C ОШ в присутствии УК [5]. На основании зависимостей химических сдвигов ядер углерода от концентрации УК в растворах хлороформа было показано участие электронной пары

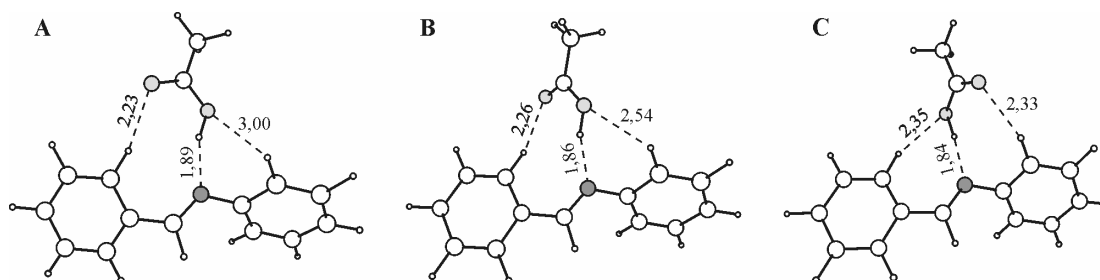


Рис. 1. Структуры комплексов бензилиденанилина с уксусной кислотой

Т а б л и ц а 1

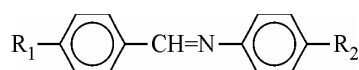
Расчетные характеристики Н-комплексов бензилиденанилина (БА) с уксусной кислотой (УК)

Н-комплекс	E , ат. ед.	ΔE , кДж/моль	$r_{N...HO}$, Å	$r_{CH...O}$, Å
B3LYP/6-311G(d,p)				
УК	-229,1564			
БА	-556,8873		—	—
БА+УК (А)	-786,0580	-37,67	1,893	2,231
БА+УК (В)	-786,0586	-39,03	1,861	2,260
БА+УК (С)	-786,0590	-40,24	1,840	2,329
B3LYP/aug-cc-pVTZ				
УК	-229,1858			
БА	-556,9502		—	—
БА+УК (А)	-786,14675	-28,171	1,873	2,316
БА+УК (В)	-786,14696	-28,732	1,866	2,292
БА+УК (С)	-786,14708	-29,031	1,843	2,387

атома азота мостиковой азометиновой группы в образовании межмолекулярной водородной связи —COOH...N=CH [2, 5] (табл. 3). При этом спектральных проявлений вторичного Н-связывания с участием атомов кислорода УК и атомов водорода ароматических колец в *орто*-положениях по отношению к мостиковой группе зафиксировать не представляется возможным вследствие не только прямого влияния электронодоноров на химический сдвиг углеродов C₄ и C₉, но и косвенных последствий основного донорно-акцепторного взаимодействия —COOH...N=CH— изменения электронных свойств азометинового заместителя, диэдрического угла Θ , влияния магнитно-анизотропного фрагмента — карбонильной группы УК на хими-

Т а б л и ц а 2

Расчитанная энергия Н-связи ОШ—УК

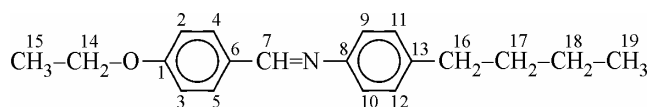


R ₁	R ₂	-ΔE, кДж/моль *			R ₁	R ₂	-ΔE, кДж/моль *		
		А	В	С			А	В	С
Н	Н	37,56	39,03	40,24	F	Н	39,70	39,98	
Н	F	36,91	38,56	40,66	CH ₃	Н	39,79	41,09	
Н	CH ₃	37,88	39,36	40,70	НО	Н		41,72	
Н	ОН			41,71	CH ₃ O	Н	40,39	42,08	
Н	OCH ₃	38,06	39,78	40,37	CN	Н		37,33	
Н	CN			38,63	NO ₂	Н	35,34	36,52	
Н	NO ₂	35,63	35,75	37,97	N(CH ₃) ₂	Н	41,93	43,39	
Н	N(CH ₃) ₂	40,17	40,63	41,88	CH ₃ O	C ₄ H ₉ (МББА)	39,28	40,89	
					C ₂ H ₅ O	C ₄ H ₉ (ЭББА)	39,34	40,99	
					C ₆ H ₁₃ O	CH ₃ (ГОБТ)	39,59	41,04	
					C ₂ H ₅ O	OCOC ₆ H ₁₃ (ЭБГОА)	—	—	
								42,79	

* $-\Delta E = E_H - (E_{OШ} + E_{УК})$, E_H — полная энергия Н-комплекса; $E_{OШ}$ — энергия основания Шиффа, $E_{УК}$ — энергия уксусной кислоты.

Т а б л и ц а 3

Величина химического сдвига (δ) и времени релаксации (T_1) ядер ^{13}C ЭББА в CDCl_3 ($C_{\text{ЭББА}} = 1$ моль/л) без добавления и с добавлением 1М УК



Углерод	CDCl_3		$\text{CDCl}_3+\text{УК}$		Δ		Углерод	CDCl_3		$\text{CDCl}_3+\text{УК}$		Δ	
	δ , м.д.	T_1 , с	δ , м.д.	T_1 , с	$\Delta\delta$, м.д.	ΔT_1 , с		δ , м.д.	T_1 , с	δ , м.д.	T_1 , с	$\Delta\delta$, м.д.	ΔT_1 , с
C_1	162,17	8,64	162,36	10,59	0,19	1,95	C_{13}	140,98	7,28	141,23	8,31	0,25	1,03
$C_{2,3}$	115,25	1,50	115,32	1,21	0,07	-0,29	C_{14}	64,20	1,24	64,25	1,18	0,05	-0,06
$C_{4,5}$	131,05	1,56	131,31	1,19	0,26	-0,37	C_{15}	15,39	1,67	15,35	1,64	-0,04	-0,03
C_6	129,96	7,20	129,52	7,38	-0,44	0,18	C_{16}	34,40	1,51	34,40	1,53	0,01	0,02
C_7	159,43	1,49	160,17	1,10	0,74	-0,39	C_{17}	35,86	0,97	35,82	1,06	-0,03	0,09
C_8	150,61	11,39	150,19	10,66	-0,42	-0,72	C_{18}	23,04	2,04	23,04	2,04	-0,003	0,00
$C_{9,10}$	121,47	1,71	121,55	1,60	0,08	-0,11	C_{19}	14,67	2,93	14,64	3,03	-0,03	0,10
$C_{11,12}$	129,72	1,70	129,77	1,65	0,05	-0,05							

ческий сдвиг ^{13}C [6]. Это говорит о том, что в качестве спектральных индикаторов слабых вторичных взаимодействий должны быть выбраны иные параметры спектров ЯМР ^{13}C .

Среди таких характеристик особый интерес представляет время ядерной спин-решеточной релаксации T_1 [7], которое характеризует процесс восстановления больцмановского распределения ядер по уровням энергии, нарушенного в ходе ЯМР-эксперимента [6]. Сильные специфические взаимодействия, вносящие заметное возмущение во взаимосвязь магнитного ядра с его окружением (решеткой), могут влиять и на время релаксации T_1 .

В связи с этим нами было проведено измерение времени спин-решеточной релаксации ядер ^{13}C мезогенного основания Шиффа — 4-этилоксибензилиден-4'-бутиланилина (ЭББА) методом "инверсия—восстановление" (inversion-recovery) [7, 8], включающим регистрацию спектров, полученных после импульсной последовательности $180^\circ-t-90^\circ-T_0$, где t — задержка между импульсами, а $T_0 > 5T_1$. Время T_1 для ЭББА и комплекса с водородной связью ЭББА—УК (мольное соотношение компонентов в растворе 1:1) в CDCl_3 приведено в табл. 3.

На основании данных табл. 3 можно сделать некоторые заключения о влиянии образования межмолекулярной Н-связи с протонодонором на время спин-решеточной релаксации ядер углерода ЭББА. Принимая во внимание особенности оптимизированных структур Н-комплексов (см. рис. 1), необходимо отметить, что особый интерес вызывает релаксационное поведение ароматических ядер углерода $C_{4,5}$ и $C_{9,10}$ в сравнении с $C_{2,3}$ и $C_{11,12}$, поскольку механизм их релаксации должен быть сходным. Данные табл. 3 свидетельствуют о заметном уменьшении времени релаксации всех "протонированных" ядер углерода жесткого фрагмента молекулы при образовании Н-комплекса с УК, включая и ядро азотетиновой мостиковой группы C_7 .

При доминировании диполь-дипольного канала спин-решеточной релаксации и выполнении хорошо известного соотношения [9]

$$\frac{1}{T_1^{\text{DD}}} \sim \frac{\tau_c}{r^6}, \quad (1)$$

где τ_c — время корреляции; r — межъядерное расстояние (C—H), снижение T_1^{DD} может происходить как за счет увеличения τ_c , так и вследствие уменьшения r .

Образование даже слабой водородной связи должно сопровождаться растяжением связи C—H, выполняющей роль протонодонора, тогда как остальные связи C—H становятся короче. Тем не менее эти изменения по данным квантово-химических расчетов (табл. 4) крайне незначительны и их максимально возможное влияние на T_1^{DD} не превышает 1,5 %, о чем свидетель-

Т а б л и ц а 4

Рассчитанные значения длины связи С—Н (Å)
в ЭББА и в Н-комплексе ЭББА...УК (С)

Длина связи	ЭББА	ЭББА...УК	Δ
R(C ₂ —Н)	1,0833	1,0831	-0,0002
R(C ₄ —Н)	1,0830	1,0818	-0,0012
R(C ₇ —Н)	1,0995	1,0967	-0,0028
R(C ₉ —Н)	1,0837	1,0840	+0,0003
R(C ₁₁ —Н)	1,0858	1,0857	-0,0001

Т а б л и ц а 5

Величины ЯЭО на ядрах углерода ЭББА
в CDCl₃ без добавления и с добавлением УК

$\eta = (I - I_0)/I_0^*$	C _{2,3}	C _{4,5}	C _{9,10}
$\eta(\text{CDCl}_3)$	1,77	1,53	1,98
$\eta(\text{CDCl}_3 + \text{УК})$	1,67	1,21	1,59
$\Delta\eta$	-0,10	-0,32	-0,39
$\Delta\eta/\eta(\text{CDCl}_3), \%$	-5,65	-20,92	-19,70

* Интенсивность сигнала ¹³С без развязки (I₀),
с развязкой (I) от протонов.

ствует количественная оценка по уравнению (1), тогда как изменения времени релаксации ядер C_{4,5} и C_{11,12} при комплексообразовании составляют 23,7 и 6,4 % соответственно. Этот факт однозначно свидетельствует о преобладающем влиянии времени корреляции τ_c на величину T₁. Очевидно, что образование комплексов с водородной связью, структуры которых приведены на рис. 1, должно обязательно сопровождаться увеличением времени корреляции вне зависимости от того, подвергается ли переориентации вся супермолекула (Н-комплекс ОШ—немезоген), либо вращение молекулы ЭББА испытывает торможение вследствие специфических взаимодействий с решеткой (растворителем).

Таким образом, время спин-решеточной релаксации ароматических ядер углерода, осуществляемой по диполь-дипольному механизму, указывает на увеличение времени молекулярной переориентации вследствие Н-комплексообразования, но не может служить однозначным свидетельством непосредственного участия ароматических протонов при ядрах C₄ и C₉, несмотря на то, что значения T₁^{DD} этих ядер уменьшаются при образовании Н-комплексов в несколько большей степени, чем T₁^{DD} их непосредственных соседей C_{2,3} и C_{11,12} (см. табл. 3). Это обуславливает необходимость поиска иных ядерных индикаторов, более селективных по отношению к комплексообразованию, чем T₁.

Таким параметром может явиться ядерный эффект Оверхаузера (ЯЭО), сопутствующий облучению протонов в экспериментах по наблюдению спектров ЯМР ¹³С с полным подавлением спин-спинового взаимодействия ¹³С—¹Н [10]. ЯЭО обусловлен вкладом протонов в спин-решеточную релаксацию ядер ¹³С, причем подавляющий вклад в случае больших, относительно жестких молекул вносит диполь-дипольная релаксация ¹³С—¹Н [10]. В этом случае преобладание одного канала релаксации, включающего ядро ¹Н, непосредственно связанное с рассматриваемым ядром ¹³С, делает ЯЭО заведомо более селективным по отношению к состоянию протона, вовлекаемого в сильные специфические взаимодействия с УК.

В связи с этим нами были определены значения ЯЭО ароматических ядер углерода ЭББА, непосредственно связанных с протонами (C_{2,3}, C_{4,5}, C_{9,10}), путем измерения интегральной интенсивности сигналов в присутствии и отсутствии широкополосной развязки от протонов (для сигнала C_{11,12} не удалось измерить интенсивности без развязки вследствие взаимного наложения пиков C_{11,12} и C₆ в спектрах).

Полученные данные, представленные в табл. 5, свидетельствуют о том, что образование Н-комплекса ЭББА—УК сопровождается существенным уменьшением значения ЯЭО для сигналов C_{4,5} и C_{9,10} (на 20 %) по сравнению с незначительным уменьшением величины η для C_{2,3} (5,7 %). Данный экспериментальный факт, на наш взгляд, обусловлен вовлечением протонов, непосредственно связанных с C₄ и C₉, в межмолекулярную водородную связь с УК (см. рис. 1), что сопровождается значительным возмущением флуктуаций магнитных моментов взаимодействующих ядер ¹³С—¹Н и, как следствие, изменением условий диполь-дипольной спиновой релаксации с участием непосредственно связанных ядерных спинов.

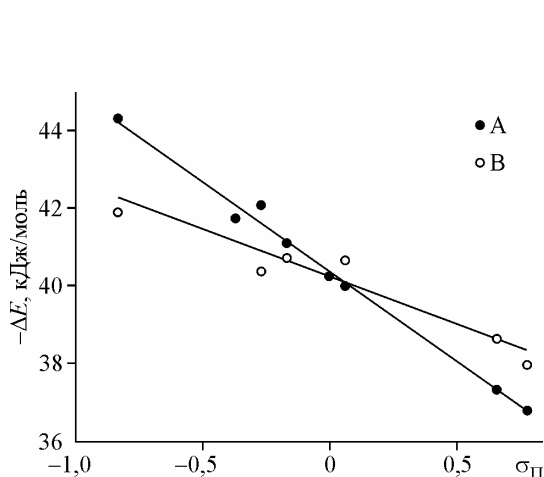


Рис. 2. Влияние констант Гаммета заместителей (R_1, R_2) на величины энергии связи ОШ—УК:
 А) $R_1-C_6H_4-CH=N-C_6H_5$;
 В) $C_6H_5-CH=N-C_6H_4-R_2$

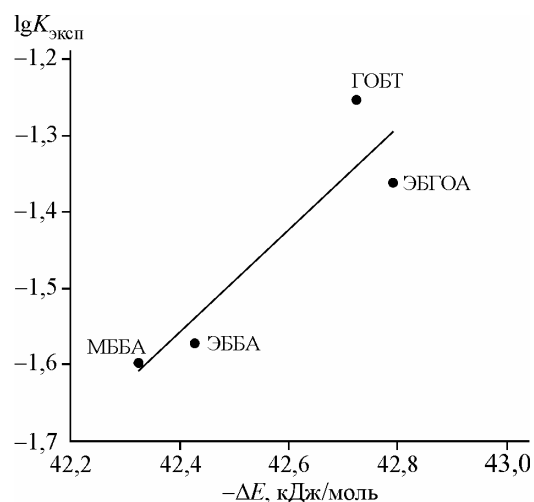


Рис. 3. Взаимосвязь между рассчитанными энергиями Н-связи ОШ—УК и экспериментальными логарифмами констант комплексообразования в нематической фазе

Экспериментальное подтверждение адекватности структуры Н-комплексов ОШ—УК (см. рис. 1), полученное путем квантово-химических расчетов, позволяет использовать значения энергии водородных связей для изучения влияния электронных свойств терминальных заместителей на устойчивость комплексов. С этой целью на рис. 2 представлена зависимость энергии образования Н-комплексов (структура С) от *para*-константы Гаммета для заместителей, находящихся в положении 4 "альдегидного" (а) и 4' — "анилинового" (б) колец замещенных бензилиденанилина.

Эти данные показывают, что введение протонодонорных заместителей в оба терминальных положения упрочняет Н-связь, тогда как электроноакцепторные заместители ослабляют последнюю, причем в случае обоих заместителей R_1 и R_2 наблюдается достаточно устойчивая корреляция. Отмеченный факт, по-видимому, указывает на преобладающую роль нуклеофильности атома азота ОШ в Н-связывании с кислотой.

Учитывая мезогенный характер некоторых исследованных ОШ (МББА, ЭББА, ГОБТ, ЭБГОА), представлялось интересным соотнести их реакционную способность в процессах образования Н-комплексов с кислотой в газовой фазе (квантово-химические расчеты) и в жидкокристаллическом состоянии. Для этого на рис. 3 приведена связь между логарифмами констант устойчивости Н-комплексов ОШ—УК, полученными путем моделирования коэффициентов ориентационной корреляции $a_k = S_2/S_1$ из данных ЯМР 1H [2], и энергиями Н-связи ($\Delta E_{теор}$), рассчитанными нами квантово-химически.

Анализ данных рис. 3 свидетельствует о наличии корреляции между этими величинами. Между тем степень корреляции оказалась достаточно невысокой ($R = 0,84$), что не вызывает удивления, принимая во внимание разные условия эксперимента при определении величин $K_{эксп}$ и $\Delta E_{теор}$, в частности, сильное влияние параметра ориентационного порядка жидкого кристалла на устойчивость Н-комплексов [2], которое не учитывалось в ходе квантово-химических расчетов.

ВЫВОДЫ

Проведены квантово-химические расчеты структур Н-комплексов оснований Шиффа с уксусной кислотой, отличительной особенностью которых является участие в образовании водородной связи не только электронодонорного атома азота мостиковой группы, но и находящихся в *орто*-положении к ней ароматических атомов водорода как протонодоноров.

Методом ЯМР измерено время спин-решеточной релаксации ядер ¹³C 4-этоксипбензилиден-4'-бутиланилина (ЭББА) и его комплекса с уксусной кислотой в растворе. Установлено, что ускорение диполь-дипольной релаксации ароматических ядер углерода при образовании комплекса обусловлено увеличением времени молекулярной переориентации. Зафиксировано существенное уменьшение величины ЯЭО при вовлечении ароматических протонов в многоцентровую водородную связь с кислотой, что служит экспериментальным подтверждением структуры Н-комплексов, полученной путем квантово-химических расчетов.

Установлена устойчивая корреляция между энергией образования комплексов и *para*-константами Гаммета, а также качественное соответствие энергетических параметров устойчивости, полученных квантово-химически, и экспериментальных констант комплексообразования в жидкокристаллическом состоянии мезогенных производных бензилиденанилина.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований 09-03-00556а, 09-03-12161-офи-м, а также программы президиума РАН № 8П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Paleos C.M., Tsiourvas D.* // Liq. Cryst. – 2001. – **28**, N 8. – P. 1127.
2. *Burmistrov V.A., Alexandriysky V.V., Koifman O.I.* // Liq. Cryst. – 1995. – **18**, N 4. – P. 657.
3. *Burmistrov V.A., Alexandriysky V.V., Koifman O.I.* // Liq. Cryst. – 1992. – **12**, N 3. – P. 403.
4. *Granovsky A.A.* <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
5. *Бурмистров В.А., Александрійский В.В., Коїфман О.И.* // Журн. общ. химии. – 1990. – **60**. – С. 2131 – 2135.
6. *Friebolin H.* Basic One- and Two-Dimensional NMR spectroscopy. Fourth, Completely revised and Updated edition. – Wiley—VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
7. *Bakmutov V.I.* Practical NMR relaxation for chemists. – John Wiley & Sons., 2004.
8. *Чижик В.И.* Ядерная магнитная релаксация. – СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2000.
9. *Ваишман А.А., Пронин И.С.* Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. – М.: Энергоатомиздат, 1986.
10. *Леви Г., Нельсон Г.* Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков. / Пер. с англ. Н. Сергеева. – М.: Мир, 1975.