

УДК 544.142.4:544.163.2:547

**ВЛИЯНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ С ПЛАНАРНЫМ КВАЗИЦИКЛОМ**

© 2007 А.Н. Панкратов\*, А.В. Шалабай

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского**Статья поступила 31 мая 2006 г.*

Методом HF/6-311G(*d,p*) изучено электронное строение ряда органических молекул, среди которых малоновый диальдегид, ацетилацетон, тиомалоновый альдегид, производные анилина 2-ХС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>НН<sub>2</sub>, фенола 2-ХС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>ОН, тиофенола 2-ХС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>SH (X = СНО, СООН, СОО<sup>-</sup>, NO, NO<sub>2</sub>, OH, ОСН<sub>3</sub>, SH, SCH<sub>3</sub>, F, Cl, Br), 8-гидроксихинолин, 8-меркаптохинолин, трополон. Установлено, что внутримолекулярная водородная связь (ВВС) приводит к локальному электронному перераспределению в квазицикле, и прежде всего к переносу электронной плотности между непосредственными участниками ВВС — от атома водорода к протоноакцепторному атому. При образовании ВВС типа S—H...O электронная плотность в основном уменьшается на сульфгидрильном атоме водорода и увеличивается на атоме серы.

**Ключевые слова:** внутримолекулярная водородная связь, электронное строение, органические молекулы с планарным квазициклом, квантовохимическое *ab initio* исследование, дипольный момент.

Температура кипения и плавления, давление пара, растворимость, молярный объем, плотность, теплота смешения, теплопроводность и тепловое расширение, вязкость, поверхностное натяжение, диэлектрическая постоянная и диэлектрические потери, дипольный момент, электропроводность, сегнетоэлектрические свойства, диамагнитная восприимчивость, ионизация, молярная рефракция, показатель преломления, другие оптические свойства, спектры, кислотно-основные, таутомерные, аналитические свойства, реакционная способность, биологическая активность химических соединений зависят от наличия внутримолекулярной водородной связи (ВВС) и ее термодинамических параметров [ 1—10 ]. Для направленного синтеза веществ важна квантовохимическая оценка влияния ВВС на электронную структуру молекул.

Удачными модельными объектами для изучения ВВС являются органические молекулы с планарным квазициклом. Они широко распространены [ 1, 4, 5, 8, 9, 11 ] и являются перспективными строительными блоками для конструирования супрамолекулярных структур со специфическими рецепторными свойствами. Для планарно-квазициклических систем можно выделить в чистом виде влияние ВВС на электронное строение молекул. Обычно при изучении ВВС в качестве объектов сравнения используют изомеры без ВВС, существенно отличающиеся по свойствам. В случае же многих молекул с плоским квазициклом можно применять более адекватный эталон — конформер, в котором нет ВВС, а все другие специфические взаимодействия те же, что и в молекуле с ВВС [ 12, 13 ].

Цель настоящей работы — получение прямой информации о влиянии ВВС на электронную структуру молекул путем квантовохимического изучения перераспределения электронной плотности в молекулах при образовании ВВС.

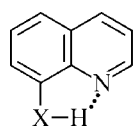
Используя в качестве эталонов (объектов сравнения) конформеры, отличающиеся поворотом связи X—H на 180° по сравнению с ротамерами, для которых характерно образование во-

---

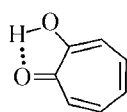
\* E-mail: PankratovAN@chem.sgu.ru



Производные	X	Соединение	Номер
анилина 2- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	CHO	2-Аминобензальдегид	<b>IV</b>
	COOH	2-Аминобензойная (антралиловая) кислота	<b>V</b>
	$\text{COO}^-$	2-Аминобензоат-анион	<b>VI</b>
	NO	2-Нитрозоанилин	<b>VII</b>
	$\text{NO}_2$	2-Нитроанилин	<b>VIII</b>
	OH	2-Аминофенол	<b>IX</b>
	$\text{OCH}_3$	2-Метоксианилин ( <i>орто</i> -анизидин)	<b>X</b>
	SH	2-Аминотиофенол	<b>XI</b>
	$\text{SCH}_3$	2-Метилмеркаптоанилин	<b>XII</b>
	F	2-Фторанилин	<b>XIII</b>
	Cl	2-Хлоранилин	<b>XIV</b>
	Br	2-Броманилин	<b>XV</b>
фенола 2- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{OH}$	CHO	2-Гидроксibenзойный (салициловый) альдегид	<b>XVI</b>
	COOH	2-Гидроксibenзойная (салициловая) кислота	<b>XVII</b>
	$\text{COO}^-$	2-Гидроксibenзоат-анион (салицилат-анион)	<b>XVIII</b>
	NO	2-Нитрозофенол	<b>XIX</b>
	$\text{NO}_2$	2-Нитрофенол	<b>XX</b>
	OH	1,2-Дигидроксibenзол (пирокатехин)	<b>XXI</b>
	$\text{OCH}_3$	2-Метоксифенол (гваякол)	<b>XXII</b>
	SH	2-Гидрокситиофенол	<b>XXIII</b>
	$\text{SCH}_3$	2-Метилмеркаптофенол	<b>XXIV</b>
	F	2-Фторфенол	<b>XXV</b>
	Cl	2-Хлорфенол	<b>XXVI</b>
	Br	2-Бромфенол	<b>XXVII</b>
тиофенола 2- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SH}$	CHO	2-Меркаптобензойный (тиосалициловый) альдегид	<b>XXVIII</b>
	COOH	2-Меркаптобензойная (тиосалициловая) кислота	<b>XXIX</b>
	$\text{COO}^-$	2-Меркаптобензоат-анион (тиосалицилат-анион)	<b>XXX</b>
	NO	2-Нитрозотиофенол	<b>XXXI</b>
	$\text{NO}_2$	2-Нитротииофенол	<b>XXXII</b>
	$\text{OCH}_3$	2-Метокситиофенол	<b>XXXIII</b>
	SH	1,2-Димеркаптобензол (дитиокатехин)	<b>XXXIV</b>
	$\text{SCH}_3$	2-Метилмеркаптотииофенол	<b>XXXV</b>
	F	2-Фтортиофенол	<b>XXXVI</b>
	Cl	2-Хлортиофенол	<b>XXXVII</b>
	Br	2-Бромтиофенол	<b>XXXVIII</b>



X = O 8-гидроксиизохинолин **XXXIX**  
 X = S 8-меркаптоизохинолин **XL**



2-гидрокси-2,4,6-циклогептатриен-1-он  
 (трополон, пурпурокатехин) **XL1**

Рис. 1. Объекты исследования

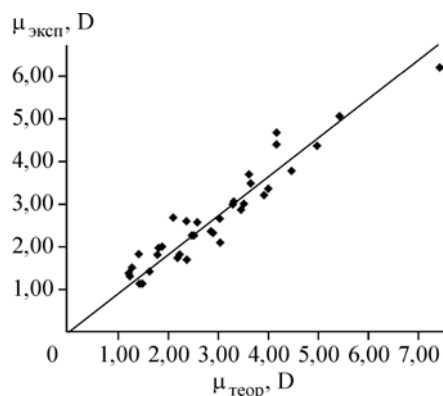


Рис. 2. Зависимость между экспериментальными и рассчитанными значениями дипольных моментов молекул

дородно-связанного квазицикла, а также соответствующие *para*-изомеры, мы исследовали влияние ВВС на электронное строение молекул с планарным квазициклом, а также соответствующие *para*-изомеры. Для замещенных анилина *para*-изомеры служили единственно возможными эталонами. В остальных случаях закономерности влияния ВВС на электронную структуру установлены в основном на основе сравнения с более адекватными эталонами — ротамерами.

Квантовохимические расчеты проводили *ab initio* методом Хартри—Фока (HF) [14] с базисным набором 6-311G(*d,p*) [15, 16] по программе из пакета HyperChem (HyperChem (TM), Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA) с полной оптимизацией геометрии (процедура Полака—Рибера [17]). Названный уровень теории (HF/6-311G(*d,p*)) достаточен для обзора тенденции перераспределения электронной плотности при образовании ВВС в ряду соединений, что подтверждено расчетами на более высоких уровнях теории для 8-гидроксихинолина [18] и 8-меркаптохинолина [19].

Объекты исследования показаны на рис. 1.

Заряды на атомах молекулярных систем **I—XLI** с ВВС, а также эталонных объектов (других конформеров молекул и соответствующих *para*-изомеров) получены в рамках анализа орбитальных заселенностей по Малликену [20].

Электронное распределение в молекуле определяет ее дипольный момент. Поэтому корректность результатов наших квантовохимических расчетов косвенно подтверждается хорошим воспроизведением экспериментальных дипольных моментов молекул исследуемых и эталонных веществ (рис. 2). Даже для столь своеобразно построенного соединения, как трополон **XLI**, рассчитанное нами значение дипольного момента 3,608 D согласуется с величиной 3,71 D, измеренной вторым методом Дебая в бензоле при 25 °С с экстраполяцией данных к бесконечному разведению [21].

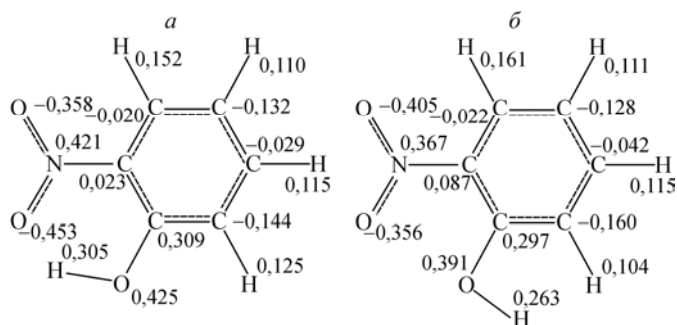
Более того, взаимосвязь экспериментальных значений моментов диполей с рассчитанными имеет линейный характер: число соединений  $m = 38$ ,  $\mu_{\text{эксп}} = b\mu_{\text{теор}}$ , где  $b = 0,9111 \pm 0,0374$ , причем коэффициент корреляции достаточно высок:  $r = 0,9601$ . Полученное корреляционное уравнение можно использовать для априорной оценки дипольных моментов в тех случаях, когда экспериментальная оценка затруднительна, а также для предсказания моментов диполей молекул еще не синтезированных соединений.

Анализ полученных результатов позволил нам сформулировать следующие тенденции влияния ВВС на электронное строение молекул.

1. В молекулах 2-нитроанилина **VIII**, 2-метоксианилина **X**, 2-аминофенола **XIV** и 2-метоксифенола (гваякола) **XXII** ВВС приводит главным образом к переносу электронной плотности между непосредственными участниками связывания, т.е. от подвижного атома водорода к протонаакцепторному атому кислорода. К этой же группе соединений можно отнести 2-метилмеркаптофенол **XXIV**, в молекуле которого при образовании ВВС на 0,043 (24,6 %) уменьшается заряд на протонаакцепторном атоме серы по сравнению с конформером без ВВС.

2. В системах **I, II, IV—VII, XV—XXI, XXV—XXVII, XLI** при образовании ВВС происходит локальное электронное перераспределение в квазицикле (примером служит рис. 3). При этом, аналогично п. 1, электронная плотность переносится от атома водорода к акцепторному атому—участнику ВВС. Исключение составляет 2-фторфенол **XXV**, в молекуле которого заряд на подвижном атоме водорода при образовании ВВС практически не изменяется, однако отрицательный заряд на атоме фтора увеличивается на 0,021 (6,84 %). В молекуле енольной формы малонового диальдегида **I** при возникновении ВВС значительно (на 0,088, или 22,1 %) увеличивается отрицательный заряд на карбонильном атоме кислорода.

Рис. 3. Заряды на атомах в молекуле 2-нитрофенола **XX**: *a* — конформер с ВВС, *б* — конформер без ВВС



Образование ВВС в молекулах 2-аминобензальдегида **IV**, 2-аминобензойной кислоты **V**, 2-аминобензоат-аниона **VI**, 2-нитроанилина **VII** и 2-нитрозофенола **XIX** сопровождается перетеканием электронной плотности

от NH-протона к атомам аминного азота и кислорода, а также от атома углерода (азота нитрозо-группы) к атому кислорода внутри карбонильной (карбоксилатной) группы или нитрозогруппы.

При возникновении ВВС в 2-броманилине **XV** на 0,068 (11,7 %) уменьшается отрицательный заряд на атоме азота (по сравнению с *para*-изомером). Аналогично в 2-хлорфеноле **XXVI** отрицательный заряд на атоме хлора возрастает на 0,041 (83,7 %); на 0,036 (13,9 %) увеличивается отрицательный заряд на связанном с хлором углеродном атоме (по сравнению с конформером без ВВС). В молекуле 2-бромфенола **XXVII** при переходе от конформера без ВВС к водородно-связанному ротамеру отрицательный заряд на атоме брома увеличивается на 0,039 (433 %).

В молекулах **XVI—XVIII**, **XX** (рис. 3), **XXXIX—XLI** наблюдается перенос электронной плотности от атома водорода, участвующего в ВВС, к обоим гетероатомам (атому, несущему указанный протон, и атому — протоноакцептору ВВС). При этом для салицилового альдегида **XVI** характерно увеличение положительного заряда на атоме углерода альдегидной группы и отрицательного заряда на углеродном атоме, связанном с ней. В салициловой кислоте **XVII** при образовании ВВС имеют место поляризация связи C=O и возрастание отрицательного заряда на атоме углерода, связанном с карбоксильной группой. Салицилат-анион **XVIII** характеризуется поляризацией связей карбоксилатной группы при возникновении ВВС; увеличивается положительный заряд на углеродном атоме в *ortho*-положении к OH-группе и отрицательный заряд на атоме C, связанном с группой COO<sup>-</sup>. В случае 2-нитрофенола **XX** общая для п. 2 тенденция перераспределения электронной плотности в квазицикле не затрагивает атома углерода, к которому присоединена гидроксильная группа. В молекуле пирокатехина **XXI** при образовании ВВС отмечается увеличение отрицательного заряда на протоноакцепторном атоме кислорода на 0,060 (13,8 %). Для 8-гидроксихинолина **XXXIX** основное изменение электронного распределения затрагивает атом азота, отрицательный заряд которого увеличивается на 0,093 (24,0 %). В молекуле 8-меркаптохинолина **XL** наиболее заметно перераспределение электронной плотности в пределах SH-группы согласно п. 3. Применительно к молекулам **XXXIX**, **XL** тенденции влияния ВВС на их электронное строение, сформулированные в настоящей работе, совпадают с установленными на более высоких уровнях теории: B3LYP/6-31G(*d,p*), B3LYP/6-31+G(2*d,2p*), B3LYP/6-311++G(*d,p*), MPW1K/6-31+G(2*d,2p*), MPW1K/6-311++G(*d,p*), MPW1K/6-311++G(2*d,3p*)/MPW1K/6-311++G(*d,p*), BH&HLYP/6-311++G(*d,p*), G96LYP/6-311++G(*d,p*), в том числе с привлечением анализа натуральных связевых орбиталей (NBO) [18, 19]. Последнее свидетельствует о правильности результатов настоящей работы.

3. Если ВВС образуется с участием связи S—H в молекулах **III**, **XXIII**, **XXVIII—XXXII**, **XXXVII**, **XXXVIII**, то при этом электронная плотность в основном переносится внутри группы S—H от атома водорода к атому серы (пример показан на рис. 4).

В случае 2-гидрокситиофенола **XXIII** последнее справедливо также в отношении ВВС O—H...S. Вероятно, такой характер электронного перераспределения в серосодержащих молекулах в значительной степени обусловлен высокой степенью поляризуемости атома серы, мягкостью донорного центра как основания Льюиса [22, 23]. Наряду с отмеченной общей тенденцией, можно указать на частные особенности для некоторых соединений. Так, в тиосалицилат-анионе **XXX** при образовании ВВС имеет место перераспределение зарядов в карбоксилатной группе. В молекуле 2-нитроттиофенола **XXXII** происходит перенос заряда с SH-протона на атом

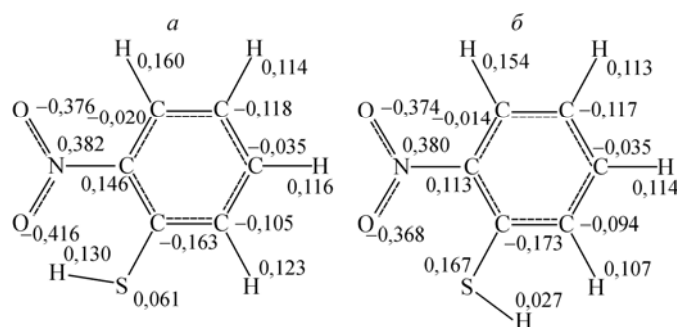


Рис. 4. Заряды на атомах в молекуле 2-нитрофенола **XXXII**: *a* — конформер с ВВС, *б* — конформер без ВВС

кислорода нитрогруппы; кроме того, увеличивается положительный заряд на атоме углерода, связанном с нитрогруппой (см. рис. 4). Таким образом, соединение **XXXII** может быть с таким же успехом отнесено к группе веществ, описанных в п. 2.

4. В молекулах 2-аминотиофенола **XI**, 2-метилмеркаптоанилина **XII**, 2-фторанилина **XIII**, 2-хлоранилина **XIV**, 1,2-димеркаптобензола (дитиокатехина) **XXXIV**, 2-метилмеркаптотиофенола **XXXV**, 2-фтортиофенола **XXXVI** не происходит существенного перераспределения электронной плотности по сравнению с эталонными системами. Это связано с тем, что расстояние между кислотным атомом водорода и протоноакцепторным центром (см. таблицу) близко к граничному между водородной связью и ван-дер-ваальсовым взаимодействием [24—29].

Полученные результаты могут быть привлечены для обсуждения реакционной способности органических соединений в реакциях, движущей силой которых является электростатическое взаимодействие. К таковым относятся многие реакции комплексообразования с участием донорного атома кислорода лиганда. С точки зрения концепции жестких и мягких кислот и оснований [30—32] названный атом является жестким реакционным центром [22, 23]. С катионами металлов — жесткими кислотами Льюиса реализуется зарядово-контролируемое жестко-жесткое взаимодействие. Индексами реакционной способности служат при этом заряды на атомах и электростатический потенциал (ЭСП) молекул. Последний определяется как электронным распределением, так и геометрией молекул. При разрыве ВВС не может происходить существенного изменения ЭСП со стороны карбонильного и фенольного атомов кислорода — возможных реакционных центров комплексообразования, поскольку при переходе из одной конформации в другую изменение как электронного распределения, так и молекулярной геометрии минимально.

Последнее справедливо и для реакций, в ходе которых образуются прочные ковалентные связи (мягко-мягкое взаимодействие катионов металлов — мягких кислот Льюиса с серосодержащими соединениями [22, 23]). Разрыв ВВС не влияет на энергию связи металла с донорным центром.

Таким образом, независимо от степени перестройки реагентов при протекании реакции, ВВС, по-видимому, не влияет на механизм хелатообразования. Однако формирование комплекса катиона металла с органическим лигандом требует разрыва ВВС, что важно учитывать в энергетическом балансе реакции при целевом конструировании аналитических реагентов.

*Расстояния между атомами, участвующими во внутримолекулярной водородной связи: рассчитанные на уровне теории HF/6-311G(d, p) и граничные [24—29] между специфическими и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями*

Номер	Соединение	Взаимодействие	Расстояние, Å	
			Граничное	Рассчитанное
<b>XI</b>	2-Аминотиофенол	S··H	2,62	2,631
<b>XII</b>	2-Метилмеркаптоанилин	S··H	2,62	2,618
<b>XIII</b>	2-Фторанилин	F··H	2,24	2,351
<b>XIV</b>	2-Хлоранилин	Cl··H	2,67	2,597
<b>XXXIV</b>	1,2-Димеркаптобензол (дитиокатехин)	S··H	2,62	2,509
<b>XXXV</b>	2-Метилмеркаптотиофенол	S··H	2,62	2,533
<b>XXXVI</b>	2-Фтортиофенол	F··H	2,24	2,341

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. – М.: Мир, 1964.
2. Терентьев В.А. Термодинамика водородной связи. – Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1973.
3. Грагеров И.П., Погорельый В.К., Франчук И.Ф. Водородная связь и быстрый протонный обмен. – Киев: Наукова думка, 1978.
4. Бэкингам Э., Клаверье П., Рейн Р., Шустер П. Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров / Под ред. Б. Пюльмана. – М.: Мир, 1981.
5. Молекулярные взаимодействия / Под ред. Г. Ратайчак, У. Орвилл-Томаса. – М.: Мир, 1984.
6. Зенгер В. Принципы структурной организации нуклеиновых кислот. – М.: Мир, 1987.
7. Jeffrey G.A., Saenger W. Hydrogen Bonding in Biological Structures. – Berlin, New York: Springer-Verlag, 1991.
8. Билобров В.М. Водородная связь и внутримолекулярные взаимодействия / Отв. ред. В. К. Погорельый. – Киев: Наукова думка, 1991.
9. Scheiner S. Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective (Topics in Physical Chemistry). – Oxford: Oxford University Press, 1997.
10. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. – М.: Мир, 2001.
11. Хольцбахер З., Дивииш Л., Крал М. и др. Органические реагенты в неорганическом анализе. – М.: Мир, 1979.
12. Голубев Н.Г., Денисов Г.С., Шрайбер В.М. Водородная связь / Отв. ред. Н. Д. Соколов. – М.: Наука, 1981. – С. 212 – 254.
13. El-Nahas A., Hirao K. // J. Mol. Struct. Theochem. – 1999. – **459**. – P. 229 – 237.
14. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. – Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
15. Дэннис Дж., Шнабель Р. Численные методы безусловной оптимизации и решения нелинейных уравнений. – М.: Мир, 1988.
16. McLean A.D., Chandler G.S. // J. Chem. Phys. – 1980. – **72**, N 10. – P. 5639 – 5648.
17. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. // Ibid. – N 1. – P. 650 – 654.
18. Shchavlev A.E., Pankratov A.N., Shalabay A.V. // Int. J. Quantum Chem. – 2005. – **106**, N 4. – P. 876 – 886.
19. Shchavlev A.E., Pankratov A.N., Shalabay A.V. // J. Phys. Chem. A. – 2005. – **109**, N 18. – P. 4137 – 4148.
20. Mulliken R.S. // J. Chem. Phys. – 1955. – **23**, N 10. – P. 1833 – 1840.
21. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. – М.: Высшая школа, 1971.
22. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. – М.: Химия, 1987.
23. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Строение, реакционная способность и механизмы реакций органических соединений. – Л.: Химия, 1991.
24. Зефиоров Ю.В. // Журн. общ. химии. – 1976. – **46**, вып. 11. – С. 2636 – 2640.
25. Зефиоров Ю.В., Зоркий П.М. // Журн. структур. химии. – 1976. – **17**, № 6. – С. 994 – 998.
26. Зефиоров Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии. – 1989. – **58**, вып. 5. – С. 713 – 746.
27. Зефиоров Ю.В., Зоркий П.М. Проблемы кристаллохимии. / Отв. ред. М.А. Порай-Кошиц. – М.: Наука, 1993. – С. 6 – 24.
28. Зоркий П.М. // Там же. – С. 188 – 194.
29. Зефиоров Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии. – 1995. – **64**, № 5. – С. 446 – 461.
30. Pearson R.G. // J. Amer. Chem. Soc. – 1963. – **85**, N 22. – P. 3533 – 3539.
31. Pearson R.G. Theoretical Models of Chemical Bonding / Ed. Z. Maksic. – Berlin: Springer-Verlag, 1990. Part 2. P. 45.
32. Chattaraj P.K., Schleyer P.v.R. // J. Amer. Chem. Soc. – 1994. – **116**, N 3. – P. 1067 – 1071.