

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 544.18+544.72:541.183

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ¹H ЯМР ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ДИКАТИОННОГО ОКСИМА

Заречная О.М., Гребенюк С.А., Хилько С.Л., Михайлов В.А.

*ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии», Донецк
olga777_62@mail.ru*

Представлено исследование особенностей молекулярного строения дикатионного оксима бис-1,3-(3'-метилимидазол-1'-ил)-2-оксиминопропана как базового структурного компонента для серии соответствующих дикатионных гомогеминальных ПАВ с боковыми углеводородными радикалами варьируемой длины.

Введение

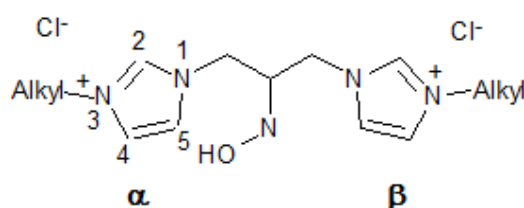
Принципы формирования наноразмерных высокоорганизованных систем на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) с регулируемым каталитическим эффектом в химических процессах определяются, прежде всего, структурой ПАВ. Димерные (геминальные) ПАВ отличаются от мономерных аналогов по многим свойствам [1-5]. Это двухзарядные молекулы с двумя алкильными радикалами, соединенными спейсерным фрагментом (мостиком) [6, 7].

Можно полагать, что использование комплекса взаимодополняющих физико-химических методов и теоретических подходов позволит получить новые данные о самоорганизации наноразмерных комплексов на основе геминальных ПАВ, различающихся строением головных групп, спейсерного фрагмента и длиной углеводородных радикалов. Особый интерес в качестве сред для протекания реакций представляют коллоидные системы на основе ПАВ, которые обладают нуклеофильными свойствами – функционализированные ПАВ, в молекулах которых имеется ковалентно связанный оксимный фрагмент. В работах [8,9] показано, что такие ПАВ проявляют аномально высокую реакцион-

ную способность в процессах переноса ацильной группы. В этой связи, представляет интерес выявление особенностей строения спейсерных фрагментов с оксимными группами в функционализированных геминальных ПАВ.

Объекты и методы исследования

Целью работы было исследование методами ^1H ЯМР-спектроскопии и квантовой химии структуры дихлорида бис-1,3-(3'-метилимидазол-1'-ил)-2-оксиминопропана ($\text{Alkyl}=\text{CH}_3$), выбранного в качестве модели высоконуклеофильных дикатионных алкилимидазолиевых оксимов общей формулы:



Все расчеты выполнены в газовой фазе и стандартных условиях с использованием программ MORAC2012 [10], GAMESS(US) [11] и Multiwfn [12] визуализация – с помощью пакета VMD [13].

Экспериментальные спектры ^1H ЯМР регистрировали на приборе BRUKER Avance II 400 с рабочей частотой 400.13 МГц в растворе ДМСО-*d*6 относительно тетраметилсилана (ТМС). Химические сдвиги определяли относительно остаточного сигнала растворителя 2.49 м.д. (ДМСО-*d*5).

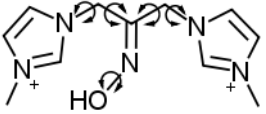
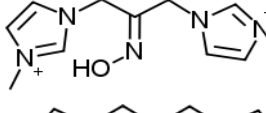
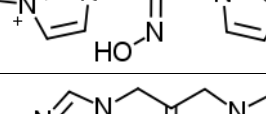
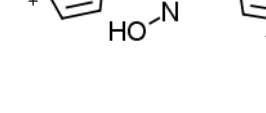
Результаты и обсуждение

В приближении РМ6 был проведен предварительный конформационный поиск: построены поверхности потенциальной энергии от величины торсионных углов (указаны круглыми стрелками в табл. 1), значения которых варируются в пределах 0° - 360° с шагом 20° . В результате были выявлены 4 конформера (I-IV) с минимальной энергией. Эти структуры были полностью оптимизированы на HF/6-31G(d), B3LYP/6-31G(d) и wB97xD/6-31+G(d,p) уровнях без ограничений по симметрии, проверены на наличие минимумов расчетом гармонических частот, получены их термодинамические функции.

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ

Конфигурации соответствующих конформеров ближайших максимумов на профиле сканирования энергии были оптимизированы в B3LYP/6-31G(d) как переходные состояния для оценки барьеров вращательной изомеризации. Схематические изображения поворотных изомеров минимальной энергии некоторые расчетные параметры приведены в таблице 1.

Таблица 1. Структуры конформеров (**I-IV**), значения полной свободной энергии Гиббса G(а.е.) и относительные энергии ($\Delta G_i = G_{\min} - G_i$)(кДж/моль).

	Конформер	B3LYP/6-31G(d)		wB97xD/6-31+G(d,p)	
		G	ΔG	G	ΔG
I		-777.55555	3.73	-777.35233	0
II		-777.55697	0	-777.35212	0.57
III		-777.55506	5.01	-777.35103	3.43
IV		-777.55516	4.76	-777.35068	4.34

В составе дикатиона определены три жестких структурных элемента: плоские имидазольные кольца и оксимная группа, рассчитанные геометрические параметры которых мало изменяются в ряду **I - IV** и находятся в разумном согласии как с экспериментальными, так и с теоретическими литературными данными для соединений, в состав которых входят аналогичные компоненты [14,15]. Атомы фрагмента $-\text{CH}_2-(\text{C}=\text{NOH})-\text{CH}_2-$ расположены практически в одной плоскости. Конформеры отличаются углом поворота имидазольных колец относительно этой плоскости, а также ориентацией циклов относительно гидроксигруппы. Минимальные значения барьеров вращений α - и β -цикла ~ 13 и ~ 5 кДж/моль соответственно.

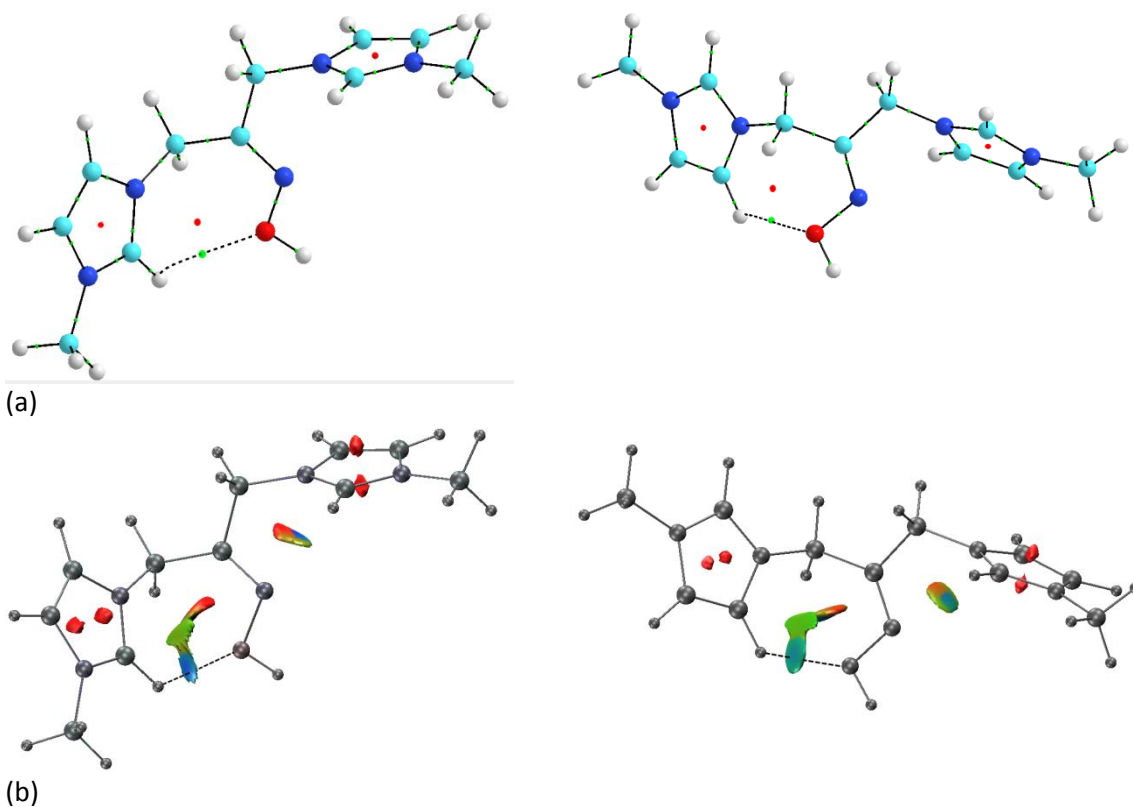
Относительная стабильность конформеров невелика, и убывает в порядке **II < I < IV < III** для расчета B3LYP/6-31G(d). Расчет с добавлением диффузных

функций и применением функционала, учитывающего дисперсионное взаимодействие ($wB97xD/6-31+G(d,p)$), изменил положение глобального минимума: $I < II < III < IV$, однако, не повлиял на тенденцию большей устойчивости конформеров **I** и **II** по сравнению с **III** и **IV**.

Для всех структур характерно наличие укороченных внутримолекулярных контактов (межатомные расстояния меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов): 1) $O \dots H(NCHN)$; 2) $O \dots H(CH_2)$; 3) $O \dots H(NCHCHN)$; 4) $N(NOH) \dots H(CH_2)$, что позволило предположить существование слабых (нековалентных) внутримолекулярных взаимодействий. Взаимодействие типа (1) уникально для конформеров **I** и **II**, а типа (3) – для **III** и **IV** (см. рис.). Для B3LYP/6-31G(d) – электронной плотности (ЭП) был проведен топологический анализ по Бейдеру [16] и по методу приведенного градиента электронной плотности RDG [17]. Для $O \dots H$ взаимодействий (1) и (3) между имидазольным α -кольцом и оксимино-группой выявлены критические связевые точки (3,-1) и пути связывания, а также кольцевые критические точки (КТ), свидетельствующие о формировании семичленных псевдоциклов. Полученные дескрипторы (Табл.2) позволяют характеризовать их как слабые водородные связи ($\nabla^2\rho > 0$, $0.005 < \rho < 0.05$ а.е., $\text{sign}(\lambda_2) \rho < 0$).

Основное отличие между $C \dots H \dots O$ связями 1-го и 3-го типа определяется свойствами соответствующего атома С, обусловленными его положением в имидазольном α -кольце. В первом случае углерод участвует в трех-центрковой π -связи $N-C^2=N$ и имеет существенный положительный заряд (по Малликену) ~ 0.447 , во втором – формирует π -связь $C^4=C^5$, будучи практически нейтральным (заряд ~ 0.022). Данные факторы влияют на Н-донорные свойства атома углерода [18], и, таким образом, сказываются на прочности Н-связей и стабильности соответствующих конформаций.

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ



(1): $O \dots H \dots C^2(NCHN)$

(3): $O \dots H \dots C^5(NCH=CHN)$

Рис. Типы внутримолекулярных водородных связей (пунктирные линии) модельного дикатионного оксима по данным: (а) топологического анализа (связевые КТ обозначены зеленым цветом, кольцевые КТ - красным) и (b) метода RDG (изоповерхность 0.6 а.е.; голубой цвет – область водородной связи, красный цвет – область стерического отталкивания).

Таблица 2. Характеристики связевых КТ конформеров (I-IV), (а.е.): $\rho(r_b)$ – ЭП, $\nabla^2\rho(r_b)$ – лапласиан, $V(r)$ - плотность потенциальной энергии; λ_2 – второе собственное значение гессиана ЭП, R - длина связи O...H (Å).

	I	II	III	IV
$\rho(r_b)$	0.0099	0.0110	0.0119	0.0121
$\nabla^2\rho(r_b)$	0.0398	0.0420	0.0425	0.0431
$V(r_b)$	-0.0069	-0.0079	-0.0089	-0.0091
$\text{sign}(\lambda_2)\rho_b$	-0.0099	-0.0110	-0.0119	-0.0121
R	2.498	2.429	2.377	2.368

Участие протонов в образовании водородной связи должно приводить к существенному смещению в слабое поле соответствующих резонансных сигналов в спектрах 1H ЯМР. В экспериментальном спектре дихлорида бис-1,3-(3-метилимидазол-1-ил)-2-оксиминопропана (табл. 3) найдены сигналы всех протонов, включая потенциально подвижный протон гидроксила. Сигналы метильных групп идентичны, все остальные протоны резонируют в разных обла-

стях. Магнитная неэквивалентность метиленовых протонов и протонов имидазольных циклов однозначно указывает на структурную неэквивалентность этих фрагментов.

В приближении GIAO на уровне B3LYP/6-31G(d)//B3LYP-6-31++G(d,p) были рассчитаны параметры тензоров экранирования и изотропные химические сдвиги протонов дикатиона (относительно стандарта TMC (B3LYP-6-31++G(d,p))).

И в экспериментальном, и в теоретическом спектре наибольшая величина δ среди протонов гетероциклов соответствует протону C²H α -кольца, что соотносится с наличием Н-связи типа (1) в более устойчивых конформерах (I,II). Таким образом, при нормальных условиях для дикатиона более характерны структуры I и II, что подтверждается также рассчитанными значениями их суммарных вкладов в распределении Больцмана, составляющих для (I+II) и (III+IV) соответственно ~80% и ~20%. Мольные доли конформеров в равновесной смеси при T=298.15K оценивались по уравнению Больцмана $n_i=f_i/\Sigma f_i$, где $f_i = \exp((G_{\min}-G_i)/RT)$ -больцмановский фактор, G_i и G_{\min} – полные свободные энергии Гиббса (wB97xD/6-31G+(d,p)) i-го и наиболее стабильного конформера I.

Таблица 3. Экспериментальные и рассчитанные химические сдвиги(δ) ¹H ЯМР спектра дикатионного оксима.

Атом	δ , м.д.				
	Эксперим.	Расчет* / Конформер			
		I	II	III	IV
ОН	12.2035	8.3273	8.2863	8.5346	8.4923
α -C ² H	9.3914	8.4950	8.6274	7.7875	7.7548
β -C ² H	9.3189	7.6260	7.7321	7.7820	7.6089
α -C ⁴ H	7.7581	7.7414	7.7280	7.7799	7.7872
α -C ⁵ H	7.7122	7.3439	7.4022	8.2488	8.2313
β -C ⁴ H	-«-	7.7398	7.7235	7.6791	7.7519
β -C ⁵ H	7.7002	7.3761	7.2620	7.2447	7.3989
α -CH ₂	5.2337	5.6994	5.7431	5.8856	5.9693
		4.0484	3.9688	3.9208	4.0058
β -CH ₂	5.1242	5.0028	5.0088	4.8616	4.8607
		4.8510	4.8640	4.8131	4.8520
CH ₃	3.8544	4.1760	4.1891	4.1861	4.1677

*для группы CH₃ даны усредненные расчетные значения δ

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ

Подводя итог, можно сказать, что решающее влияние на заселенность конформационных состояний модельного дикатионного оксима бис-1,3-(3'-метилимидазол-1'-ил)-2-оксиминопропана оказывает ориентация имидазольного α -цикла относительно оксимино-группы, способствующая образованию внутримолекулярной водородной связи, которая может играть роль в поверхностных явлениях или воздействовать на ход химических процессов с его участием. Учитывая описанные особенности строения данной молекулы, считаем, что применение в расчетах более высокого уровня теории, а также учет сольватационных эффектов растворителей разной полярности могут оказать влияние на получаемые структурные и термодинамические характеристики дикатиона, что определяет направления дальнейшей работы.

Литература:

1. Menger F.M., Keiper J.S. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39. P. 1906.
2. Zana R., Xia J. // *Gemini Surfactants: Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications.* New York: CRC Press, 2003.
3. Blomberg E, Verrall R, Claesson P.M. // *Langmuir.* 2008. V. 24. P. 1133.
4. Zana R. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2002. V. 97. P. 205.
5. H. Fu, Yu. Li, mailto:lyunl0068@sina.com Yo. Song, J.Li, Zh. Wang, L. Zhao // *J.Mol. Liq.* 2017. V. 230. P. 329.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732216336364> - cr0005
6. Borse M., Sharma V., Aswal V. K., Goyal P. S., Devi S. // *J. Colloid Interf. Sci.* 2005. V. 284. P. 282.
7. Аникеев А.В., Зубарева Т.М., Белоусова И.А., Прокопьева Т.М., Попов А.Ф. // *Химия, физика и технология поверхности.* 2010. № 4. С. 450.
8. Капитанов И.В., Белоусова И.А., Шумейко А.Е., Кострикин М.Л., Прокопьева Т.М., Попов А.Ф. // *Журн.Орг.Хим.* 2013. Т. 49. № 9. С. 1308.
9. Morales-Rojas H., Moss R.A. // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. P. 2497.
10. Stewart J.J.P. MOPAC2012, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA.
11. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // *J. Comput. Chem.* 1993. V. 14. N 11. P. 1347.

12. *Tian Lu, Feiwu Chen. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer // J. Comp. Chem. 2012. V. 33, P.580.*
13. *Humphrey, W., Dalke, A. and Schulten, K. // J. Molec.Graphics. 1996. 14.1.p.33.14.Zanatta M., Girard A.-L., Marin G., Ebeling G., dosSantos F.P., Valsecchi C., Stassen H., Livotto P.R., Lewis W., Dupont J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P.18297.*
15. *Rappoport Z., Liebman J. F. (Eds). The Chemistry of Hydroxylamines, Oximes and Hydroxamic Acids. Part I. Wiley, 2009.*
16. *Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001.*
17. *Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sanchez P., Contreras-Garcia J., Cohen A. J., and Yang W. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 6498.*
18. *Hunt, P. A.; Kirchner, B.; Welton, T. // Chem. Eur. J. 2006. V.12. P. 6762.*