

УДК 544.16:547.314

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ 4-ЭТОКСИБЕНЗИЛИДЕН-4'-БУТИЛАНИЛИНА

Нуртаева А.К., Абуляисова Л.К.

Карагандинский университет им. академика Е.А. Букетова, Караганда,
e-mail: abu.lyazzat@gmail.com

Молекулярная структура и спектральные характеристики конформаций 4-этоксibenзилиден-4'-бутиланилина (ЭББА) рассчитаны квантово-химическим методом функционала электронной плотности DFT/B3LYP/6-31G(d). Колебательные расчеты выполнены для конформации, моделирующей кристаллическую структуру, и двух конформаций свободной молекулы с разнонаправленным азометиновым мостиком. Полные электронные энергии молекул уточнены на уровне теории B3LYP/cc-pVTZ. В соответствии с результатом колебательного анализа рассмотренные структуры отвечают двум истинным минимумам и седловой точке 1-го порядка на поверхности потенциальной энергии. Наиболее энергетически стабильной является конформация с полным p, π - и π, π - сопряжением. Отклонения от собственной симметрии, присущей изолированной молекуле, приводят к дестабилизации двух остальных структур. Реализация в кристалле энергетически невыгодной конформации объясняется межмолекулярными силами и упаковкой молекул. Последнее определяет также геометрические особенности кристаллической конформации. Проведен сравнительный анализ оптимизированных геометрических параметров газофазных конформаций ЭББА и доступных РСА-данных: кристаллографические межъядерные расстояния и углы между связями меньше расчетных. Проведено отнесение полос в экспериментальном спектре, сопоставлены колебательные частоты и интенсивности полос поглощения инфракрасных спектров расчетных конформаций. Теоретические частоты качественно согласуются с литературными экспериментальными данными.

Ключевые слова: этоксибензилиденбутиланилин, ЭББА, квантово-химический расчет, метод функционала плотности, колебательный ИК-спектр

QUANTUM-CHEMICAL ANALYSIS OF THE EBBA MOLECULAR STRUCTURE AND VIBRATIONAL SPECTRA

Nurtaeva A.K., Abulyaisova L.K.

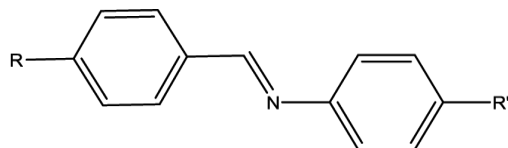
Karaganda Buketov University, Karaganda, e-mail: abu.lyazzat@gmail.com

The molecular structure and spectral characteristics of the conformations of 4-ethoxybenzylidene-4'-butylaniline (EBBA) were calculated by the quantum-chemical method of electron density functional DFT/B3LYP/6-31G(d). Vibrational calculations were performed for a conformation that simulates the crystal structure and two conformations of a free molecule with a azomethine bridge in different directions. The total electronic energies of the molecules were refined at the B3LYP/cc-pVTZ theory level. In accordance with the result of vibrational analysis, the considered structures correspond to two true minima and saddle point of the first order on the surface of potential energy. The most energetically stable is the conformation with complete p, π - and π, π -conjugation. Deviations from the intrinsic symmetry inherent in an isolated molecule lead to destabilization of the other two structures. The realization of an energetically unfavorable conformation in a crystal is explained by intermolecular forces and molecular packing. The latter also determines the geometric features of the crystalline conformation. A comparative analysis of the optimized geometric parameters of the gas-phase conformations of the EBBA and the available X-ray diffraction data is carried out. The crystallographic internuclear distances and the bond angles are less than the calculated ones. The assignment of bands in the experimental spectrum is carried out, the vibrational frequencies and intensities of the absorption bands of the IR spectra of the calculated conformations are compared. The theoretical frequencies are in qualitative agreement with the literature experimental data.

Keywords: ethoxybenzylidenebutylaniline, EBBA, quantum-chemical calculation, density functional method, vibrational IR spectrum

4-этоксibenзилиден-4'-бутиланилин (ЭББА) принадлежит к семейству соединений, содержащих двойную связь -CH=N- (основания Шиффа), которые представляют интерес для многих областей химии (жидкие кристаллы и нелинейная оптика) и биохимии [1–3]. Структурные исследования бензилиденанилинов установили неплоскую конформацию молекул в твердой, газовой фазах и в растворе [4]. Неплоскость молекул связана с ненулевыми значениями двух параметров, которые определяют молекулярную конформацию: углов

вращения относительно связей N-фенил и C-фенил:



где $R = OC_2H_5$, $R' = C_4H_9$ в молекуле ЭББА. В твердом состоянии в ЭББА реализуется триклинная пространственная группа P-1 ($a = 5,673 \text{ \AA}$, $b = 8,546 \text{ \AA}$, $c = 17,858 \text{ \AA}$) [5]

с двумя молекулами в элементарной ячейке (одна кристаллографически независимая молекула) (рис. 1). Структура характеризуется сонаправленными связями C11=N13 и C2-C3 (рис. 2, а), акомпланарными между собой фенильными кольцами и необычной, с точки зрения стереоэлектронных требований устойчивой конфигурацией, *gt* (гош-транс-) конфигурацией терминального C₄H₉-заместителя. Азотетинный мостик, этоксибензилиденный и анилиновый кольца образуют единую систему с *p*, *π*- и *π*, *π*-сопряжением. Сопряженные связи и бензольные кольца придают жесткости молекулам мезоморфных соединений. Напротив, присутствие мостиковых групп и терминальных заместителей влияет на конформационное состояние их молекул: изолированная молекула ЭББА является конформационно нежесткой.

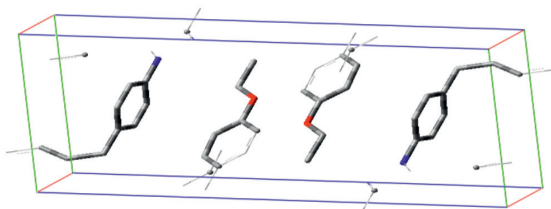


Рис. 1. Кристаллическая структура ЭББА [5]

В работах [6, 7] показано, что для описания состояния азотетин в изотропно-жидком и мезоморфном состояниях предпочтительнее использовать квантово-химические молекулярные параметры, нежели рентгеноструктурные данные для кристаллических образцов.

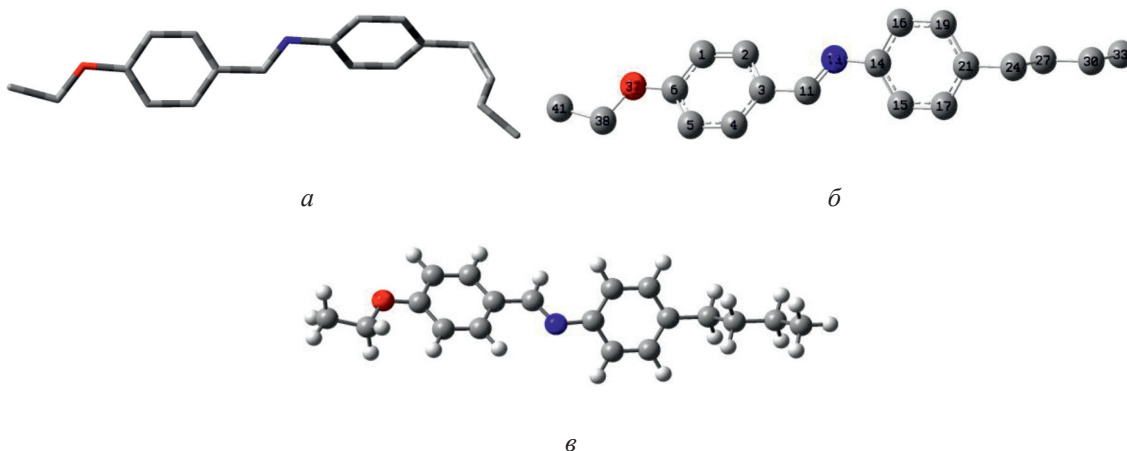


Рис. 2. Молекулярные структуры ЭББА (атомы водорода в а и б опущены для ясности) (метод V3LYP/6-31G(d)); (а) конформация, реализованная в кристалле, (б), (в) газозафазные конформации

Цель исследования заключалась в моделировании возможных конформаций 4-этоксибензилиден-4'-бутиланилина, определении и сравнительном анализе структурных, энергетических и спектральных свойств газозафазных и кристаллической структур с помощью расчетов квантово-химическими методами.

Материалы и методы исследования

Квантово-химические расчеты структурных характеристик, частот колебаний и интенсивностей полос поглощения ИК-спектров возможных конформаций ЭББА выполнены методом DFT/V3LYP/6-31G(d) [8] в рамках программы GAUSSIAN16. Расчеты привели к истинным минимумам и одной седловой точке первого порядка. Наилучшее согласие теоретических и экспериментальных значений частот колебаний достигнуто с помощью масштабирующего множителя, равного 0,9613 (метод V3LYP/6-31G(d)) [9]. Для уточнения конформационных энергий также был использован корреляционно-согласованный базисный набор Даннинга *cc-pVTZ*.

Результаты исследования и их обсуждение

Квантово-химические расчеты выполнены для различных вращательных изомеров ЭББА: конформации, моделирующей кристаллическую структуру (рис. 2, а), и конформаций свободной молекулы с азотетинным мостиком, сонаправленным либо связи C2-C3 (рис. 2, б), либо C3-C4 (рис. 2, в). Согласно методу V3LYP/6-31G(d), газозафазная конформация 2, б, с сонаправленными связями C11-N13 и C2-C3 является наиболее устойчивой из трех структур.

Электронные энергии (а.е.) ЭББА
(методы B3LYP/6-31G(d), B3LYP/сс-pVTZ)

Конформация C ₄ H ₉ -радикала	C11-N13 и C2-C3 сонаправлены	C11-N13 и C3-C4 сонаправлены
	акопланарные фенильные кольца	
<i>tt</i> -конформация	-867.855148 (-868.159484)* (2б)	-867.855040 (-868.159330) (2в)
<i>gt</i> -конформация	-867.829613** (-868.134247) (2а)	-

*Данные согласно методу B3LYP/сс-pVTZ.

**Седловая точка.

Поскольку разность энергий конформеров ЭББА 2б и 2в мала (0.000108 а.е.), значения энергии были уточнены на уровне теории B3LYP/сс-pVTZ (ранее нами было показано небольшое влияние базисов на геометрию стильбенов [10]), что несколько улучшило результат (0.000154 а.е.), но все еще находится в пределах погрешности процедуры оптимизации. Последнее объясняется тем, что отклонение от собственной симметрии, присущей изолированной молекуле ЭББА (рис. 2, б), невелико: конформация 2в получена только в результате поворота вокруг связи С-фенил. Однако при этом происходит нарушение электронного сопряжения: в 2в уже отсутствуют условия для возникновения сопряжения неподеленных пар электронов кислородного атома с π -орбиталями С=N-связи, что является хотя и слабым, но дестабилизирующим фактором. В сравнении с 2б и 2в «кристаллическая» конформация 2а гораздо менее стабильна в газовой фазе (выше 2б на 67 кДж/моль, имея лишь одну отличительную черту: *gt*-конфигурацию бутильного радикала), но реализована в кристалле (табл. 1).

Колебательные расчеты показали, что эта структура является седловой точкой 1-го порядка ввиду наличия одной мнимой частоты. Присутствие этой энергетически невыгодной конформации в кристаллической структуре ЭББА можно объяснить межмолекулярными силами, которые могут существенно повлиять на углы внутреннего вращения, заставляя молекулу приобрести неустойчивую в газовой или жидкой фазе конформацию.

Небольшая перестройка одного фрагмента молекулы отражается не только на энергетике изомеров. Происходящие при этом изменения в сопряженной системе могут проявиться и в других свойствах, на-

пример структурных, спектральных, что показано далее.

В конформации 2б С=N-связь лежит практически в плоскости этоксибензольного фрагмента (двугранный угол C2-C3-C11=N13 составляет 1.25°), ароматическое ядро бутиланилинового фрагмента отклонено от плоскости связи углерод – азот на 37.70°. В конформации 2в соответствующие углы составляют 1.35° (C4-C3-C11=N13) и 37.69°, в «кристаллической» структуре 2, а – 1.10° (C2-C3-C11=N13) и 37.46° соответственно. Различия и сходство геометрии остальных фрагментов молекул между собой и в сравнении с экспериментальными данными очевидны из табл. 2. Кристаллографические длины связей рассматриваемого азометина в основном короче расчетных (на 0.005–0.103 Å), причем заметно короче для C24-C27, хотя углы при этой связи совпадают для кристаллической и газофазных конформаций. Разница в валентных углах, расчетных и экспериментальных, – в пределах 2°, при этом меньшие углы показывают РСА-данные, что обусловлено, по-видимому, кристаллической упаковкой молекул. Для двугранных углов расчеты и рентгеноструктурный анализ дают практически одинаковые результаты.

Как было указано выше, даже небольшое изменение в структуре проявляется и в колебательном спектре. На рис. 3 представлены доступный экспериментальный газофазный ИК спектр ЭББА (в координатах интенсивности поглощения, % – волновое число, см⁻¹) [11] и теоретико-расчетные спектры (в координатах коэффициент поглощения – частота) рассматриваемых конформаций.

Из сравнения экспериментального спектра 4-этоксибензилиден-4'-бутиланилина и теоретических спектров соединения следует, что картина их качественно схожа между собой, однако есть и отличия. Инфра-

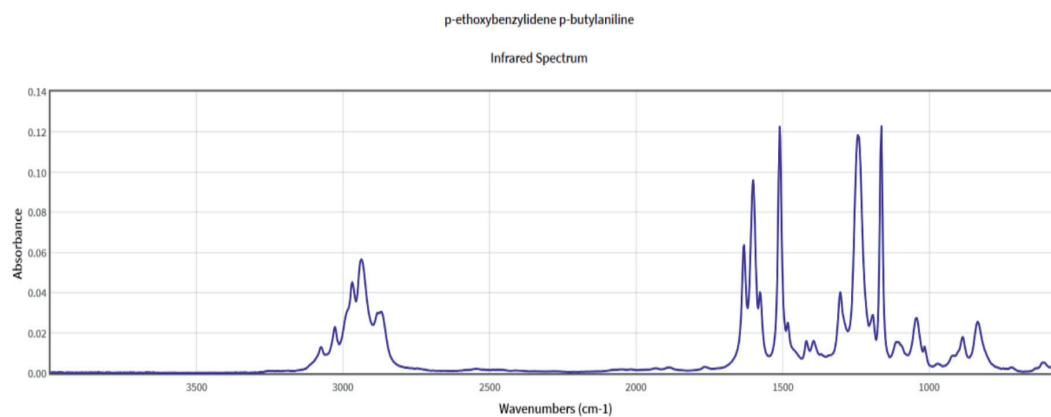
красный спектр молекулы ЭББА, содержащей 44 атома, включает 126 нормальных колебаний. Характеристические полосы дают колебания легких атомов: С–Н или кратных С=С и С=N-связей. Действительно, в экспериментальном ИК-спектре можно наблюдать полосы поглощения в интервале 2800–3000 см⁻¹, которые относятся к валентным симметричным и асимметричным колебаниям С–Н при насыщенных атомах углерода СН₃ и метиленовых групп. Колебания $\nu_{\text{C-H}}$ бензольного кольца проявляются в виде по-

лос средней интенсивности в области 3020–3100 см⁻¹. Валентные колебания углерод-углеродных связей бензольного ядра дают полосы достаточной интенсивности в области 1300–1600 см⁻¹. Около 1600 см⁻¹ наблюдаются валентные колебания С=N-связи. Валентные колебания углерод-углеродных связей, деформации валентных углов СОС, ножничные колебания метиленовых групп, симметричные и асимметричные деформационные колебания СН₃-групп и циклов наблюдаются в интервале 1500–600 см⁻¹.

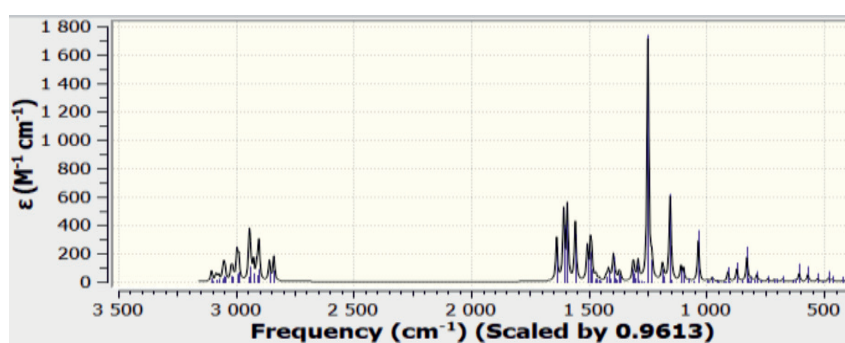
Таблица 2

Расчетно-теоретические геометрические параметры конформаций ЭББА в сравнении с литературными РСА-данными (нумерация атомов соответствует приведенной на рис. 2)

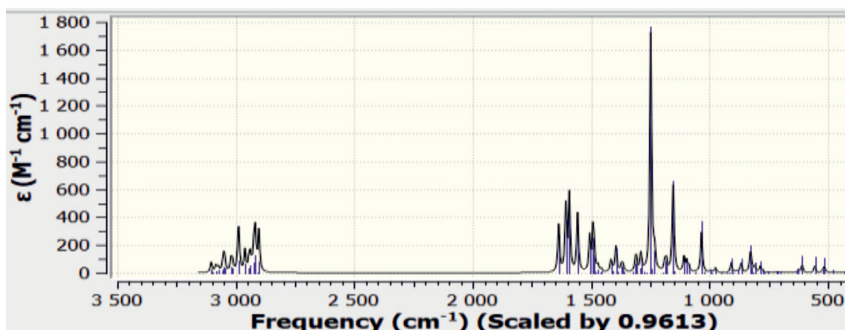
Параметр	Эксп. [5]	B3LYP/6-31G(d)		
		2a	2б	2в
Длина связи (Å)				
C2-C3	–	1.410	1.410	1.407
C3-C4	1.386	1.400	1.400	1.404
C3-C11	–	1.463	1.463	1.463
C6-O37	1.366	1.360	1.360	1.360
C11=N13	–	1.283	1.283	1.283
N13-C14	1.430	1.405	1.405	1.405
C17-C21	1.373	1.402	1.401	1.401
C21-C24	1.513	1.518	1.513	1.513
C24-C27	1.458	1.561	1.542	1.542
C30-C33	–	1.530	1.532	1.532
O37-C38	1.432	1.429	1.429	1.429
Валентный угол (°)				
C3-C11=N13	–	122.86	122.87	122.94
C6-O37-C38	117.96	119.00	119.02	119.09
C11=N13-C14	–	120.14	120.14	120.14
N13-C14-C15	122.78	123.80	123.75	123.75
C21-C24-C27	113.84	112.65	113.26	113.26
C24-C27-C30	139.64	139.64	113.22	113.22
C27-C30-C33	–	110.12	113.12	113.12
Торсионный угол (°)				
C3-C11=N13-C14	–	-177.19	-177.13	-177.08
C5-C6-O37-C38	-2.99	0.06	0.04	-0.04
C11=N13-C14-C15	–	37.46	37.70	37.69
C17-C21-C24-C27	84.32	-84.32	89.67	89.83
C21-C24-C27-C30	21.92	-21.92	179.91	179.89
C24-C27-C30-C33	–	176.92	179.97	180.00



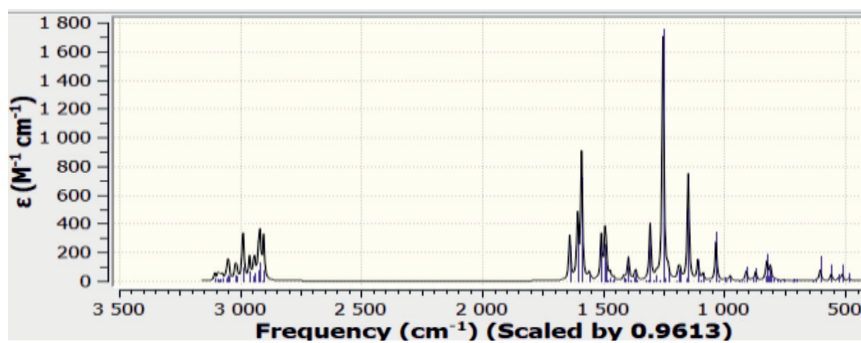
a



б



в



г

Рис. 3. Экспериментальный и теоретические ИК-спектры ЭБА; (а) экспериментальный [13], (б) спектр конформации 2а, (в) спектр конформации 2б, (г) спектр конформации 2в

Таблица 3

Теоретические (метод ВЗЛР/6-31G(d)) частоты и интенсивности валентных, средне- и низкочастотных колебаний в конформерах ЭББА

Мода	Масштабированная частота, см ⁻¹			Интенсивность, км/моль		
	2a	2б	2в	2a	2б	2в
14	211.06	210.80	209.53	2.64	3.21	3.34
19(20)	335.25	316.92	315.56	6.86	3.48	3.30
27(28)	480.91	515.43	512.50	8.43	12.61	13.87
31	605.45	608.88	603.09	17.64	17.46	24.02
44(45)	827.84	826.35	823.81	47.23	37.28	35.31
49(50)	908.49	908.41	908.66	21.45	21.74	21.19
58(59)	1034.20	1034.04	1033.62	86.95	87.97	81.48
65(66)	1153.31	1153.17	1148.13	165.74	175.77	133.26
72(73)	1248.24	1248.30	1252.78	503.55	511.59	509.18
79(80)	1311.83	1309.26	1305.73	26.90	23.08	116.84
85(86)	1395.19	1395.01	1395.56	55.85	56.21	48.40
97(98)	1492.52	1492.49	1507.60	73.09	85.42	92.08
101	1591.26	1591.90	1589.32	157.37	166.43	265.03
108	2910.44	2917.72	2917.75	33.86	87.15	87.16
115	2987.88	2986.87	2986.79	47.30	62.76	62.94
126	3104.26	3104.10	3105.05	18.79	19.08	14.89

В теоретическом спектре масштабированные частоты ближе к частотам экспериментального спектра (рис. 3, табл. 3). Согласно методу ВЗЛР/6-31G(d), валентные колебания углерод-водород в метильных, метиленовых и метиновых группах ЭББА проявляются в области 3105–2840 см⁻¹. Картина спектра в этой области для конформации 2a, имеющей искаженную конфигурацию бутильного заместителя, отличается от почти идентичных между собой спектров двух других конформаций, С₄Н₉-радикал которых имеет *транс-транс*-конфигурацию. Колебательная мода 126 с низкой интенсивностью принадлежит колебаниям связей С2-Н8, С4-Н9 и С5-Н10 с частотами, приведенными в табл. 3. Асимметричные колебания С-Н₂, СН₂- и СН₃-группировок проявляются в более высокочастотной области, чем симметричные [9]. Несколько колебаний имеют высокую интенсивность: моды 65–66, отвечающие деформационным колебаниям С-Н-групп арильных колец, и мода 101, принадлежащая валентному колебанию связи С=N.

Наиболее интенсивная полоса обусловлена валентным колебанием С-О-связи (моды 72–73). Асимметричные деформационные колебания метильных групп

и ножничные колебания СН₂-групп наблюдаются как довольно слабые полосы в области 1508–1455 см⁻¹ спектра. Симметричное деформационное «зонтичное» СН₃-колебание проявляется в расчетном спектре при 1386 см⁻¹ и 1396 см⁻¹ (моды 85, 86 соответственно). Скелетные колебания ν(С-С) смешиваются с крутильными колебаниями метиленовых групп, а также маятниковыми колебаниями СН₂ и СН₃-групп (1305–1310 см⁻¹). Здесь также следует отметить особенности трех спектров. В области 1300–1600 см⁻¹ спектры 2a и 2б-конформаций почти неразличимы, тогда как эта область в спектре структуры 2в отличается, поскольку азометиновый мостик изменил направление. При 800 см⁻¹ происходят пульсационные колебания циклов, которые соответствуют симметричному уширению и сокращению циклов (моды 44, 45). Полосы в районе 600–900 см⁻¹ относятся к неплоским деформационным колебаниям углерод – водород бензольного кольца. Анализ колебаний в области < 400 см⁻¹ показал, что все еще активными являются маятниковые колебания СН₂ (мода 14) и других групп, происходят изменения валентных углов между связями С-С (моды 19, 20), СОС, качание всего скелета молекулы [9]. Анализ

интенсивностей полос поглощения показал их изменение, особенно заметное для мод 65(66), 101, 108, при переходе от конформации 2а к 2в (табл. 3), что связано с перераспределением электронной плотности и подтверждается величинами дипольного момента структур: для 2а–2в составляют 3.09, 3.01 и 1.81Д соответственно. Первые два значения практически одинаковы ввиду сохранения системы сопряжения в конформациях 2а и 2б, последняя величина вдвое меньше в результате поворота группы атомов, изменения направления азометинового мостика и, как следствие, нарушения электронного сопряжения.

Заключение

Таким образом, квантово-химическое изучение ароматического основания Шиффа проведено в структурном и спектроскопическом отношении. С помощью ВЗЛР-расчетов в комбинации с расширенными базисами 6-31G(d) и cc-pVTZ:

– оптимизированы геометрии возможных конформаций молекулы и идентифицированы стационарные точки; оценены различия в структурной стабильности конформеров ЭББА;

– показана энергетическая предпочтительность в газовой фазе аcopланарной сопряженной системы, образованной мостиковой группой и бензольными кольцами, а также *транс*-конформации бутильного заместителя, расположенного ортогонально относительно ближайшего кольца;

– сопоставлены и проанализированы геометрические особенности экспериментальной конформации и теоретических структур; проведены отнесение полос в экспериментальном спектре ЭББА, идентификация формы нормальных колебаний; показаны сходство и различие теоретических колебательных инфракрасных спектров между собой и с экспериментальным спектром.

Работа профинансирована Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (проект № 0120PK00274).

Список литературы

1. Беляев В.В., Чилая Г.С. Жидкие кристаллы в начале XXI века. М.: ИИУ МГОУ, 2015. 136 с.
2. Блинов Л.М. Жидкие кристаллы: Структура и свойства. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2013. 480 с.
3. De Souza T.E., Landre I.M.R., Legendre A.O., Paschoal D., Maia L.J.Q., Dos Santos H.F., Felipe T.M., Doriguetto A.C. Non-centrosymmetric crystals of new N-benzylidene-aniline derivatives as potential materials for non-linear optics. Acta Crystallographica Section B, Structural science, crystal engineering and materials. 2015. Vol. 71. P. 416–426. DOI: 10.1107/S2052520615008859.
4. Неверов В.С., Комолкин А.В. Компьютерное моделирование жидких кристаллов, содержащих бензол с заместителями в пара-положении // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4. 2012. Вып. 1. С. 29–44.
5. Sereda S.V., Antipin M.Yu., Timofeeva T.V., Struchkov Yu.T., Shelyazhenko S.V., Fialkov Yu.A. Structure of crystal precursors of mesophases. 4-Ethoxybenzylidene-4'-*n*-butylaniline and 4-ethoxybenzylidene-4'-(4"-trifluorobutyl)aniline. Kristallografiya. 1989. Vol. 34. P. 333–344.
6. Wang L., Cao C., Cao Ch. Substituent effects on the stretching vibration of C=N in multi-substituted benzylidenanilines. Journal of Physical Organic Chemistry. 2019. Vol. 32. P. 3969. DOI: 10.1002/poc.3969.
7. Усанова Н.Н., Клюев М.В., Волкова Т.Г. Квантово-химические расчеты молекул азометинов ряда *n*-алкилоксибензилиден-*n*'-толуидинов // Химия и химическая технология. 2007. Вып. 10. С. 13–17.
8. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Physical Reviews B. 1988. Vol. 37. P. 785–789. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785.
9. Abulyaissova L.K., Adekenov S.M. Quantum Chemical Analysis of the Molecular Structure and Vibrational Spectrum of Arglabin. Journal of Structural Chemistry. 2015. Vol. 56. P. 865–873. DOI: 10.1134/S0022476615050078.
10. Abulyaissova L.K. DFT-based molecular conformational analysis of a diarylethylene cyano-derivative. Journal Structural Chemistry. 2019. Vol. 60. P. 179–185. DOI: 10.26902/JSC_id39170.
11. NIST Mass Spectrometry Data Center, William E. Wallace, «Infrared Spectra» in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. Linstrom P.J. and Mallard W.G., National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. DOI: 10.18434/T4D303.