

УДК 543.422.3:547.883:546.56.74:539.194

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ ЗАМЕЩЕННЫХ 1,2,4,5-ТЕТРАЗИНОВ С 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛОМ© 2009 Н.Н. Ившина^{1*}, Е.В. Барташевич², В.А. Потёмкин², М.А. Гришина², Р.И. Ишметова¹, Г.Л. Русинов¹, Н.И. Латош¹, П.А. Слепухин¹, В.Н. Чарушин¹¹Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург²Челябинский государственный университет

Статья поступила 9 сентября 2008 г.

Комплексообразование 3,6-замещенных 1,2,4,5-тетразинов с бензотриазолом теоретически исследовано по колебательным спектрам. Исследование проводилось по модельным комплексам. Минимизацию энергии по геометрическим параметрам комплексов и расчет спектральных характеристик выполняли методом РМЗ. Определено смещение частот колебаний связей атомов, принимающих участие в комплексообразовании, при образовании различного вида межмолекулярных контактов, что дает возможность определить вид межмолекулярного взаимодействия и предположить структуры комплексов.

Ключевые слова: производные 1,2,4,5-тетразина, ИК спектроскопия, частоты валентных колебаний, молекулярные сокращения, водородная связь.

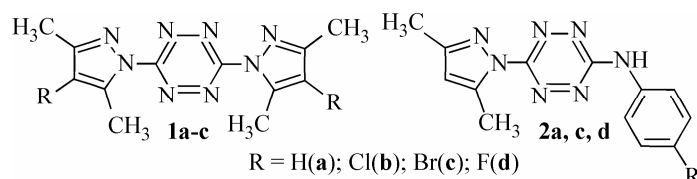
ИК спектроскопию часто используют для подтверждения процессов комплексообразования среди молекулярных сокращений [1—5], привлекая сопоставление спектра комплексного соединения и спектров компонентов комплекса [6, 7]. Полученная из экспериментальных спектров информация о том, как изменяются колебательные характеристики определенных связей при комплексообразовании, позволяет уточнить функциональные группы, между которыми возникают межмолекулярные взаимодействия, что в простых случаях помогает предположить структуру комплекса [8, 9]. Однако в более сложных случаях такого предположения может оказаться недостаточно. Такая ситуация возникает, когда в молекулах присутствуют несколько одинаковых функциональных групп, или когда симметрия молекул допускает координацию молекул с разных сторон, в том числе, по нескольким центрам. Именно в таких случаях привлечение предварительной теоретической оценки структуры молекулярных комплексов становится не только полезной, но и необходимой процедурой. При этом методология использования прямой спектральной задачи может быть успешно дополнена привлечением новых, оригинальных подходов, позволяющих достаточно точно оценить, а затем и спрогнозировать возможные смещения частот в спектрах для ряда исследуемых соединений.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

В данной работе описано теоретическое исследование комплексообразования 3,6-дизамещенных 1,2,4,5-тетразинов с бензотриазолом по колебательным спектрам (рис. 1). Выполнено моделирование структур комплексов с использованием алгоритма MOPS [10]. В результате моделирования получены структуры комплексов с различными видами сокращенных контактов — водородными связями, возникновение которых возможно между несколькими разными

* E-mail: inn_74@list.ru

Рис. 1. Исследуемые 3,6-замещенные тетразины



аминогруппами и атомами азота, входящими в состав гетероциклов. Кроме того, были рассмотрены варианты, включающие взаимодействия ароматических колец. Минимизацию энергии по геометрическим параметрам модельных комплексов и расчет спектральных характеристик проводили методом РМЗ в рамках программного обеспечения GAMESS [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Проведено исследование изменения спектральных характеристик изолированных молекул при возникновении различного вида связывания в комплексе. Экспериментальные спектры были получены для сокристаллов комплексов, содержащих соединения **1a—c** и **2a,c,d** [12]. Анализ полученных спектров, а также сопоставление экспериментальных (табл. 1) и расчетных (табл. 2) колебательных характеристик основывался на изменении частот валентных колебаний связей, принимающих участие в комплексообразовании. В зависимости от структуры замещенного тетразина в комплексе возникают водородные связи между различными атомами: например, в случае 3,6-ди-(2,5-диметил-4-R-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразинов (**1a—c**) водородная связь

Таблица 1

Изменения частот колебаний связей при комплексообразовании в спектрах модельных соединений

Комплекс	Межмолекулярное расстояние, Å	Изменение частоты колебания, см ⁻¹				
		N—H	N—N диметилпиразолильного фрагмента	C—N тетразина	тетразинового кольца	фенил-амино-тетразина
3a	1,97	-172	12	-3	36	—
3b	2	-157	32	-4	7	—
3c	2	-170	8	-1	5	—
4a	1,89	-152	12	8	60	-19
4c	1,93	-165	10	9	57	-18
4d	1,97	-175	9	4	61	-29
5a	2,09	-155	6	2	9	1
5c	2,97	-14	3	0	2	0
5d	2,6	-21	5	-1	4	-16
6a	2,2	-110	8	0	46	0
6c	2,35	-44	7	1	8	0
6d	1,8	-53	21	2	21	-15
7a	1,94	-168	-1	6	20	-14
7c	1,82	-86	0	6	22	-14
7d	2,06	-176	-1	4	16	-24
8a	—	—	-4	-2	-22	—
8b	—	—	0	1	-2	—
8c	—	—	-15	-1	-1	—
9a	—	—	-1	2	-1	1
9c	—	—	0	2	-1	0
9d	—	—	-1	3	0	-1

Примечание. "—" смещение частот в область меньших значений, "+" в область больших значений частот.

Изменения частот колебаний связей при комплексообразовании.
Сравнение экспериментальных и расчетных спектров

Комплекс	Изменение частоты колебания, см ⁻¹				
	N—H	N—N диметилпира- золильного фрагмента	C—N тетразина	тетразинового кольца	фенил-аминотетразина
3a	5	12	-3	-46	—
3b	-83	-33	-4	7	—
3c	3	-26	-23	-11	—
6a	-2	0	4	57	43
6d	-1	-47	8	44	3

Примечание. "—" частоты теоретически рассчитанные превышают экспериментальные значения, "+" экспериментальные значения частот превышают теоретически рассчитанные.

образуется между атомом азота диметилпиразолильной группы и N—H бензотриазола (рис. 2). При этом полоса поглощения N—H бензотриазола, которая наблюдается в диапазоне 3380—3250 см⁻¹, при комплексообразовании смещается в область 3340—3080 см⁻¹. В изолированном тетразине полосы, соответствующие валентным колебаниям атомов азота диметилпиразолильного фрагмента, проявляются при 1080—1020 см⁻¹, в комплексе они смещаются в область 1100—1090 см⁻¹ (см. табл. 1, 2). Смещение полос валентного колебания N—H бензотриазола относительно спектров изолированных молекул в экспериментальных спектрах комплекса **3a** составляет 170 см⁻¹ в область меньших частот. Согласно расчету, минимальная длина водородной связи наблюдается у комплекса **3a**, в котором смещение полос валентных колебаний связи N—N при образовании комплекса составляет 12 см⁻¹. Наличие электроотрицательного атома в структурах **1b** и **1c** ослабляет взаимодействие между атомами, образующими водородную связь, что оказывает влияние на изменение полос в спектрах, соответствующих модельным структурам комплексов. Полоса валентного колебания связи N—N диметилпиразолильного радикала, соответствующая межмолекулярному расстоянию 1,97 Å, смещается на 12 см⁻¹, полоса валентного колебания связи N—N бром- и хлорзамещенного диметилпиразолильных заместителей (длина контакта 2,00 Å) — на 8 и 32 см⁻¹ соответственно в сторону больших частот.

Если в комплексе наряду с межмолекулярной связью N—H...N возникает дополнительное связывание за счет C—N бензотриазола с атомом азота тетразинового кольца, то полосы, относящиеся к колебаниям тетразинового кольца в модельных структурах, наблюдаемые в изолированной молекуле в интервале 830—820 см⁻¹, смещаются при образовании комплекса в область 860—830 см⁻¹ (**3a,b,c**). В спектрах, соответствующих экспериментальным комплексам **3a**, полоса поглощения тетразинового кольца наблюдается при 810 см⁻¹. Смещения полос колебаний расчетного спектра относительно экспериментального составляет 11 см⁻¹. При образовании модельного комплекса узкая полоса поглощения с высокой интенсивностью, характеризующая валентные колебания связи между атомом азота диметилпиразолильного фрагмента с углеродом тетразинового кольца, смещается до 1470—1460 см⁻¹, что соответствует смещению полосы до 1490 см⁻¹ в экспериментальном спектре **3a**. В модельных комплексах **3a—c** и **8a—c** симметрия 3,6-ди-(2,5-диметил-4-R-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразинов понижена по сравнению со спектрами отдельных молекул, что проявляется в увеличении числа полос в области 1600—1200 см⁻¹.

В результате сопоставления колебательных характеристик индивидуальных соединений тетразина и бензотриазола с соответствующими частотами из расчетных спектров комплексов определено, что смещения колебаний связей являются следствием образования определенных сокращенных контактов между молекулами комплекса. Изменение расчетных полос колебаний для предположенной структуры комплексов **3a,b,c** соответствует смещению полос в экспериментальном спектре сокристалла, вызванному комплексообразованием. В то же время наличие предположенных водородных связей и межмолекулярных взаимодействий подтверждается данными РСА о взаимодействиях в сокристалле.

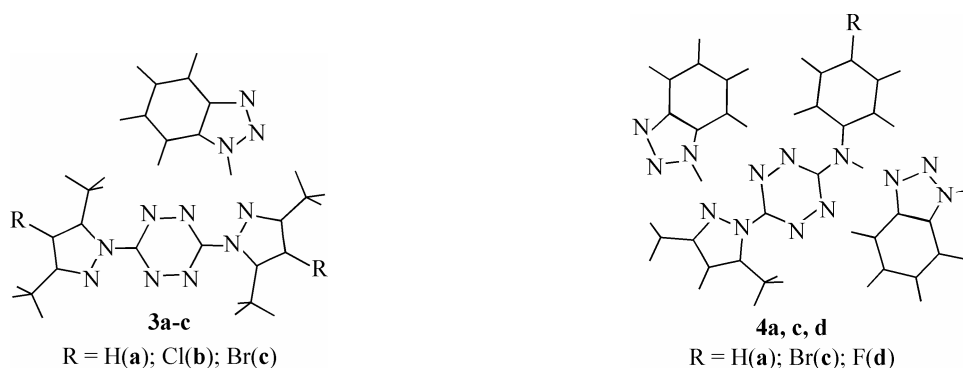

 Рис. 2. Структура комплексов **3a—c**

 Рис. 3. Структура модельных комплексов **4a,c,d** состава 2:1

Модельные структуры комплексов в сокристалле, содержащие структуры **2a,c,d** (комплексы **4—7**), включают межмолекулярные взаимодействия между атомом азота пиразолильного радикала и атомом водорода бензотриазола, а также между атомом азота триазольного цикла бензотриазола с группой N—H анилинового фрагмента. При этом были предположены структуры комплексов бензотриазол-1,2,4,5-тетразин состава бензотриазол—замещенный тетразин 1:1 и 1:2.

В модельных структурах комплексов состава 2:1 возможно несколько вариантов межмолекулярных взаимодействий (рис. 3), в образовании которых могут одновременно участвовать различные функциональные группы. Установлено, что каждому такому взаимодействию между молекулами комплекса соответствует определенная полоса поглощения в расчетном спектре. Образование контакта между атомом азота диметилпиразолила и группой N—H бензотриазола характеризуется полосой поглощения в расчетном спектре при частоте 3000 см^{-1} , что в среднем на 170 см^{-1} меньше, чем в спектре изолированной молекулы бензотриазола. Водородная связь между анилиновым атомом водорода и атомом азота бензотриазола характеризуется полосой поглощения в области 2900 см^{-1} . В комплексе при образовании данного взаимодействия смещение полосы, наблюдаемой относительно спектра изолированной молекулы, составляет в среднем 130 см^{-1} . Также в спектре можно определить полосу поглощения при частоте 2860 см^{-1} , которая соответствует взаимодействию между атомом азота тетразинового кольца с атомом водорода бензотриазола. Вследствие большого количества межмолекулярных контактов смещение полосы колебания тетразинового кольца в спектре рассматриваемой структуры модельного комплекса относительно спектра отдельного тетразина составляет 60 см^{-1} , что больше чем для других рассматриваемых структур. Вследствие образования водородной связи между анилиновым фрагментом замещенного тетразина и атомом азота бензотриазола наблюдается смещение полос валентных колебаний связи фенил—аминотетразин комплекса относительно спектра изолированной молекулы тетразина на 22 см^{-1} в область меньших частот.

Для комплексов бензотриазол—замещенный тетразин **2a,c,d** состава 1:1 в результате моделирования получены три возможных варианта структуры **5a,c,d—7a,c,d** (рис. 4), в которых образование межмолекулярных взаимодействий происходит между различными группами атомов. При детальном рассмотрении расчетных колебательных характеристик каждого комплекса обнаружено, что положение полос колебания связей, участвующих в комплексообразовании, во многом определяется конформационным состоянием молекулы, ее расположением относительно другой молекулы и зависит от наличия в их структурах гетероатомов.

Структуры комплексов **5a** и **6a** отличаются различным конформационным состоянием соединения **2a,c,d**, что отражается на их колебательных характеристиках. При образовании сокристалла **5a** полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям N—H бензотриазола, смещаются на 155 см^{-1} , в спектре комплекса **6a** — на 110 см^{-1} в область меньших значений относительно аналогичной полосы в спектре изолированной молекулы. Полоса колебания

в расчетном спектре соответствует полосе колебания в экспериментальном спектре, изменения

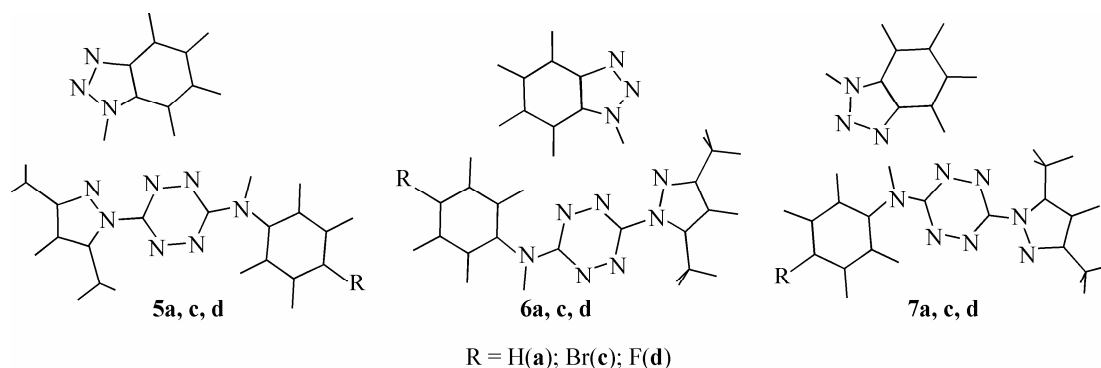


Рис. 4. Структуры модельных комплексов **5a,c,d**—**7a,c,d** состава 1:1

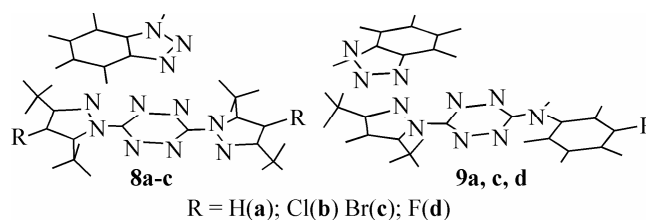
составляют $1\text{--}2\text{ см}^{-1}$. Полосы колебаний связи N—N диметилпиразолильного заместителя тетразина в экспериментальном спектре сокристалла проявляются при 1080 см^{-1} , в спектре модельного комплекса **6a** полоса поглощения связи N—N проявляется при 1120 см^{-1} , что на 8 см^{-1} больше, чем в спектре изолированного тетразина. При образовании комплекса **5a** полосы рассматриваемых колебаний в расчетных спектрах смещаются на 6 см^{-1} . Полоса поглощения тетразинового кольца структуры **6a** (940 см^{-1}) несколько больше, чем у соединения **5a** (910 см^{-1}), что соответствует экспериментальному спектру 960 см^{-1} . Смещения полос валентного колебания связи диметилпиразолил—тетразин в спектрах структур **5a**, **6a**, **7a** при комплексообразовании незначительны (3 см^{-1}), в экспериментальных спектрах смещение полосы колебания в комплексе на 40 см^{-1} больше, чем в спектре тетразина. Для модельных комплексов **7a,c,d** в области $3030\text{--}2960\text{ см}^{-1}$ наблюдается полоса поглощения, характеризующая колебание связи N—H, участвующей в образовании водородного взаимодействия между молекулами комплекса, которая в спектре изолированного соединения находится в области $3200\text{--}3120\text{ см}^{-1}$. Образование контакта между анилиновым фрагментом и атомом азота бензотриазола приводит к большему смещению колебаний связки фенил—аминотетразин относительно спектра изолированной молекулы тетразина и к увеличению интенсивности колебания. В комплексе **7** группа N—H бензотриазола не участвует в сильном водородном связывании, в расчетном спектре полоса поглощения, характеризующая колебание несвязанной группы N—H бензотриазола, наблюдается при 3450 см^{-1} .

Наличие галогенов в *para*-положении анилинового фрагмента соединений **2a,c,d** также приводит к значительным изменениям в спектрах комплексов. При одинаковом расположении взаимодействующих в комплексе молекул, сходном конформационном состоянии структур частоты колебаний связей имеют различные значения, например, валентное колебание группы N—H бензотриазола в расчетном спектре комплекса **6a** проявляется при 3280 см^{-1} , в структуре **6d** — при 3160 см^{-1} . При этом смещение полосы поглощения N—H бензотриазола в спектре комплекса **6a** относительно спектра изолированной молекулы бензотриазола составляет 110 см^{-1} , а в **6d** — 53 см^{-1} . Соответствующая данному колебанию частота в экспериментальном спектре для молекулы, содержащей фторанилин, составляет 3150 см^{-1} .

В результате моделирования также получены структуры комплексов, между молекулами которых наблюдается взаимодействие ароматических колец (рис. 5). При рассмотрении комплексов **8a—c** определено, что максимальное смещение полос поглощения, характеризующих колебания тетразинового кольца (22 см^{-1}), наблюдается в комплексе **8a**. Изменение колебания связи N—N диметилпиразолильного заместителя тетразина в структуре **8c** на 15 см^{-1} больше, чем в остальных спектрах комплексов с аналогичной структурой. Смещение полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям диметилпиразолил—тетразин в этих комплексах, относительно полос поглощения в спектрах изолированных тетразинов составляет $1\text{--}2\text{ см}^{-1}$. Взаимодействие ароматических систем между бензотриазолом и замещенным тетразином **2a,c,d** при-

водит к незначительным изменениям полос поглощения, характеризующих колебания тет-

Рис. 5. Структуры стопочных комплексов **8a—c** и **9a,c,d**



разинового кольца, связи диметилпиразолил—тетразин, соединяющей диметилпиразол и тетразиновое кольцо, а также атомов азота диметилпиразолильного фрагмента. При этом для всех видов комплексов не наблюдается полос поглощения, характеризующих взаимодействие ароматических колец. Определить его возможно только при сравнении спектров комплексов со спектрами изолированных молекул. Таким образом, стопочное расположение молекул в комплексе с несимметрично 3,6-дизамещенными тетразинами приводит к незначительным изменениям частот колебаний связей по сравнению с изолированными молекулами, что может рассматриваться не как специфическое π -стекинг-взаимодействие, а как результат плотной упаковки плоских фрагментов ароматических систем, включающих слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Наблюдаемое относительное расположение данных гетероароматических систем диктуется соответствующими слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями и во многом определяется пространственной формой метильных групп диметилпиразолильных заместителей и атомным радиусом галогенов.

Таким образом, проведен анализ изменения частот колебаний при образовании различного вида контактов в зависимости от структуры соединений, входящих в состав комплекса. При детальном рассмотрении колебательных характеристик каждого сокристалла обнаружено, что частоты колебания связей во многом определяются конформационным состоянием молекул, их расположением относительно друг друга и характером заместителя. Показано, что колебательные спектры, полученные для модельных сокристаллов, воспроизводят спектральные данные экспериментальных исследований. Поэтому, исходя из данных элементного анализа и экспериментальных данных инфракрасной спектроскопии для исходных соединений и для комплексов, возможно по изменению колебательных характеристик определить вид межмолекулярного взаимодействия между молекулами и предположить структуру сокристалла.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы "СКИФ-ГРИД" и грантов Российского фонда фундаментальных исследований 07-03-96112-р_урал_a, 07-03-96113-р_урал_a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корякова О.В., Федорова О.В., Овчинникова И.Г., Русинов Г.Л. // Тезисы докл. XVI Уральск. конф. по спектроскопии. – Новоуральск, 2003. – С. 184.
2. Нефедова И.В. Комплексы иттрия, лантана, неодима и тербия с тетра-15-краун-5-фталоцианином: Дис. ... канд. хим. наук. – М.: Ин-т общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 2006.
3. Чурилов Г.Н., Баяков О.А., Петраковская Э.А. и др. // Журн. технич. физики. – 1997. – **67**, № 9. – С. 142 – 144.
4. Оглезнева И.М., Мазалов Л.Н. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 2. – С. 379 – 381.
5. Гришина М.А., Потемкин В.А., Барташевич Е.В. и др. // Там же. – 2006. – **47**, № 6. – С. 1163 – 1169.
6. Поликарпов Е.В., Шабатина Т.И., Сергеев Г.Б., Немухин А.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2000. – **41**, № 5. – С. 283 – 285.
7. Бурейко С.Ф., Колль А., Пиеславка М. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 3. – С. 446 – 456.
8. Матерн А.И. Реакции азинов и их дигидропроизводных. Роль электронного переноса в процессах формирования и разрыва связей: Дис. ... докт. хим. наук. – Екатеринбург: Уральский гос. тех. ун-т – УПИ, 2007.
9. Гришина М.А., Барташевич Е.В., Потемкин В.А., Белик А.В. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 6. – С. 1128 – 1133.

10. *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.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A.* // *J. Comput. Chem.* – 1993. – **14**. – P. 1347–1363.
11. *Русинов Г.Л., Ишметова Р.И., Латош Н.И. и др.* // *Изв. РАН.* – 2000. – № 2. – С. 354–360.