

УДК 539.27:539.194

**СТРОЕНИЕ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПЛЕКСАХ
С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ РЯДА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ**

© 2009 С.Ф. Бурейко*, С.Ю. Кучеров

*Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет**Статья поступила 21 июня 2008 г.*

С помощью ИК спектров поглощения, низкотемпературных ^1H и ^{15}N спектров ЯМР и квантово-химических расчетов изучена структура комплексов с водородной связью молекулярного и ионного строения, образуемых азотсодержащими соединениями, способными выступать одновременно в качестве как донора, так и акцептора протона, и специфика взаимодействия в них. Получены спектроскопические, стерические и термодинамические характеристики гомоассоциатов дифенилтриазена, 3,5-диметилпиразола и дифенилформамидина и гетерокомплексов этих соединений с карбоновыми кислотами и различными протонодонорными молекулами. Выполнены квантово-химические расчеты структуры комплексов и колебательных частот в ИК спектрах в гармоническом приближении и с учетом поправок на ангармоничность. Показано, что учет в расчетах ангармоничности колебаний дает наиболее близкие к экспериментальным результаты.

Ключевые слова: структура молекул, водородная связь, спектроскопия, квантово-химические расчеты, растворы, молекулярные и ионные комплексы, циклические комплексы.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение структуры комплексов бифункциональных азотсодержащих оснований, в молекуле которых есть одновременно основной атом азота, обладающий протоноакцепторными свойствами при образовании комплексов с водородной связью (Н-связью), и протонодонорная группа NH, представляет существенный интерес как с точки зрения фундаментальных проблем образования ассоциатов (и прежде всего циклических) с Н-связями, так и для ряда актуальных прикладных вопросов химии. Наличие в молекуле нескольких различных активных центров позволяет изучить разнообразные типы молекулярных структур с водородными мостиками. По своему строению эти соединения (рис. 1) в определенной степени подобны карбоновым кислотам, для которых известно и хорошо изучено образование (вследствие наличия активных центров, способных выступать в роли как донора, так и акцептора протона) циклических комплексов с Н-связями. Необходимость исследования сильных Н-связей и перехода протона по ним обусловлена принципиальной ролью, которую они играют в механизмах ферментативного катализа [1, 2] и молекулярной самоорганизации [3, 4]. Сложность проблемы определяется тем, что в обоих явлениях участвуют системы Н-связей, сильно взаимодействующие друг с другом и существенно зависящие от молекулярного окружения. Вместе с тем подобные соединения имеют практическое значение, являясь структурными блоками во многих веществах, представляющих биохимический и фармацевтический интерес (см., например, [5]).

* E-mail: boureiko@paloma.spbu.ru

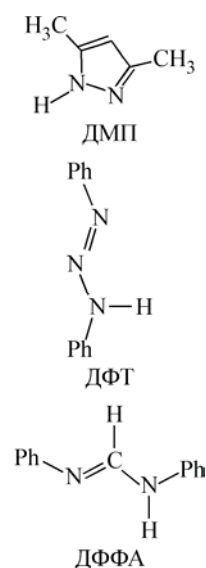


Рис. 1. Структурные формулы изученных молекул

В качестве объектов исследования в настоящей работе выбраны комплексы с участием молекул 3,5-диметилпиразола (ДМП), дифенилтриазена (ДФТ) и дифенилформамина (ДФФА). Эти соединения обладают уникальной способностью образовывать в газе, кристаллической фазе и в растворах разнообразные самоассоциаты: линейные цепи, циклические димеры, тримеры и тетрамеры, а также комплексы с донорами и акцепторами протона [6—10]. Аналогичные свойства были обнаружены и исследованы нами ранее при изучении комплексов более сложного бифункционального азотсодержащего соединения дифенилгуанидина [11, 12]. Множественность форм строения ассоциатов и существенные различия в их спектроскопических характеристиках позволяют рассмотреть влияние заместителей на геометрию и термодинамические параметры комплексов, взаимодействие нескольких Н-связей, специфику спектральных проявлений для характеристических полос в ИК спектрах поглощения и для величин химических сдвигов и изотопных эффектов в спектрах ЯМР. Ранее в работах [6, 7] с помощью ИК спектроскопии, спектров низкотемпературного ЯМР и квантово-химических расчетов было показано, что в газовой фазе и в растворе у пиразола и ДМП доминирует равновесие между свободными молекулами пиразола либо ДМП и их циклическими тримерами, тогда как для ДФТ и ДФФА характерна ассоциация с образованием циклических димеров с двумя Н-связями NH...N [8, 10, 13, 14]. При исследовании взаимодействия выбранных молекул с различными кислотами обнаружено образование циклических водородно-связанных комплексов с Н-связями OH...N и C=O...NH. Было определено, что энергия связи OH...N в циклическом комплексе ДМП—НСООН составляет 33 кДж/моль, а связи NH...O=C — 13 кДж/моль [8], что хорошо согласуется с полученной ранее в [15] полной энергией комплексообразования 45 ± 4 кДж/моль. При комплексообразовании в растворе с более сильными кислотами была доказана возможность перехода протона в комплексе с образованием водородно-связанных ионных пар [6, 16, 17].

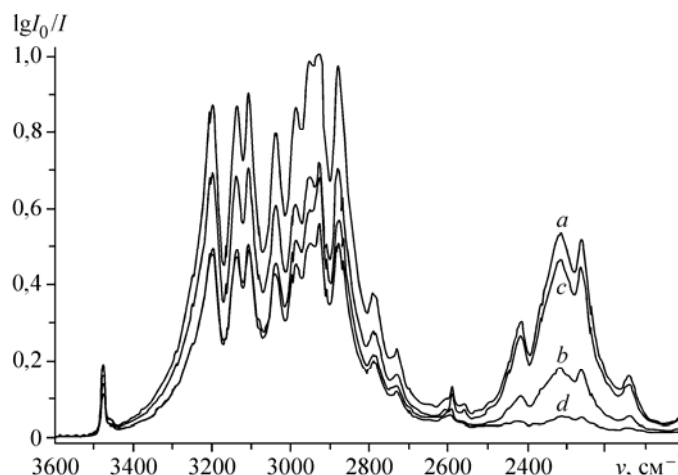
В настоящей работе выполнены детальный анализ спектроскопических характеристик образования комплексов с межмолекулярными Н-связями ДМП, ДФФА и ДФТ с различными карбоновыми кислотами и галоидводородами в растворе методами ИК спектроскопии и низкотемпературной спектроскопии ЯМР и квантово-химические расчеты структуры, колебательных частот и энергетических параметров образующихся комплексов в гармоническом и ангармоническом приближениях. Особое внимание было уделено системам, в которых имеет место процесс перехода протона по Н-связи с образованием ионных пар.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИССЛЕДОВАННЫХ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ

Инфракрасные спектры растворов исследуемых соединений регистрировали в области $4000\text{—}370\text{ см}^{-1}$ с помощью Фурье-спектрометра Bruker IFS-28 с разрешением $1,0\text{ см}^{-1}$. Использовали стандартные кюветы с толщиной оптического слоя от 0,125 до 0,55 мм и окнами из КВг или флюорита, а также сборные кюветы с окнами из флюорита с толщиной поглощающего слоя от 0,5 мм до 1 мм. В качестве растворителей наиболее часто использовали CH_2Cl_2 , CHCl_3 и CCl_4 . Спектр растворителя вычитали из зарегистрированного спектра раствора при помощи стандартных функций программного обеспечения OPUS 2.2 Фурье-спектрометра. Спектры ЯМР были получены на спектрометре Bruker AMX-500, растворитель — смесь фреонов (наиболее часто $\text{CDF}_3 + \text{CD}_2\text{F}_2$), что позволяло использовать температурный диапазон от 150 до 110 К.

Концентрационные зависимости ИК спектров поглощения растворов показывают, что комплексообразование у молекулы ДМП имеет место уже в газовой фазе [6]. В растворе в области валентного колебания NH наблюдается полоса мономера около 3475 см^{-1} и широкая полоса со сложной структурой в области 3000 см^{-1} . На основании факторного анализа спектров,

Рис. 2. ИК спектры поглощения раствора ДМП + ДМП-d в CCl_4 при различных концентрациях: а) 0,1М NH + 0,1М ND, б) 0,05М NH + 0,05М ND, в) 0,05М NH + 0,1М ND, г) 0,1М NH + 0,01М ND



полученных при разных концентрациях, в [6] был сделан вывод о существовании в растворе равновесия между мономерами и тримерными гомоассоциатами. Типичная картина самоассоциации ДМП представлена на рис. 2 для смеси ДМП и его дейтеропроизводного по NH группе; частоты колебаний νND

составляют 2590 см^{-1} для мономерных молекул и $2300\text{—}2500\text{ см}^{-1}$ для тримеров. Преимущественное существование тримерных (а не димерных, как в случае ДФФА и ДФТ) комплексов может быть объяснено необходимостью образования при димеризации нелинейных водородных мостиков $\text{NH}\dots\text{H}$, существенно менее стабильных, нежели линейные. Наши расчеты методом ВЗЛР/6-31G** (см. ниже) показали, что для тримера ДМП характерны практически линейные Н-связи (угол $\text{NHN} = 179,3^\circ$), тогда как в димере Н-связи действительно должны быть заметно нелинейными ($143,6^\circ$).

В ИК спектрах растворов ДФФА с увеличением концентрации наблюдается уменьшение интенсивности дублетной полосы мономера, 3445 и 3405 см^{-1} в CCl_4 (структура обусловлена существованием двух изомеров в растворе [13, 14]), и рост широкой, структурированной, перекрывающейся с поглощением групп СН полосы с центром тяжести около 3005 см^{-1} . Численный анализ оптической плотности и коэффициента экстинкции полос мономера и самоассоциатов показал, что число молекул в комплексе равно двум, т.е. образуются димерные ассоциаты. Подтверждение этому (помимо расчетов) было получено из спектров ЯМР на протонах и ядрах ^{15}N . В протонном спектре при 120 К наблюдаются [17] два протонных сигнала, подтверждающие равновесие двух таутомеров в растворе; с ростом концентрации равновесие сдвинуто к *транс*-изомеру, а *цис*-форма, для которой циклическая димеризация невозможна, присутствует только в мономерной форме. Спектр ^{15}N отражает существенное депротонирование ядра азота *транс*-таутомера. Так как химический сдвиг азота в сопряженных системах обычно растет с увеличением расстояния N—H , этот факт является косвенным подтверждением образования *транс*-изомерами циклических комплексов. Рассчитанная нами величина угла NHN в димере составляет 177° , длина связи $R(\text{NH})$ увеличивается с $1,012$ в мономере до $1,034\text{ \AA}$ (заметим, что для ДМП рост менее значителен, на $0,016\text{ \AA}$). Аналогичное возникновение и увеличение интенсивности полосы гомоассоциата наблюдается с ростом концентрации ДФТ в растворе, где также было доказано образование циклических димерных комплексов.

Комплексы изученных оснований с таким донором протона, как *n*-хлорфенол, имеют открытую форму с одной Н-связью $\text{OH}\dots\text{N}$. Взаимодействие с более сильными донорами протона (пентахлор- и пентафторфенолом, HF, HCl и HBr), как свидетельствуют ИК спектры (см, например, [6]), приводит к переходу протона к сильному азотсодержащему акцептору, каковыми являются избранные нами молекулы, и образованию в растворе открытых ионных пар с Н-связью $\text{NH}^+\dots\text{X}^-$ (где X — O, F, Cl либо Br). Так, например, в спектре раствора ДФФА в CH_2Cl_2 при добавлении HCl уменьшается интенсивность полосы νNH мономера ДФФА и появляется широкая полоса с центром тяжести около 2870 см^{-1} (рис. 3), отнесенная нами к симметричному колебанию протона в связи $\text{NH}^+\dots\text{Cl}^-$. Проведенный в гармоническом приближении расчет показал, что частота колебания νNH^+ в образующейся анион-катионной паре равна 2850 см^{-1} , что мало отличается от полученной экспериментальной величины.

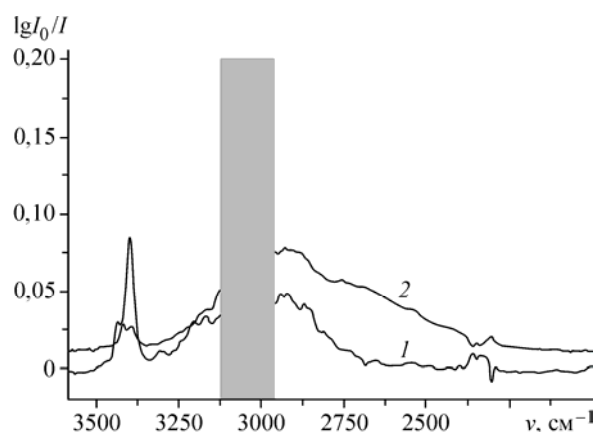


Рис. 3. ИК спектры 0,1 М ДФФА (1) и 0,1 М хлорида ДФФА (2) в растворе CH_2Cl_2 (заштрихованная область — полное поглощение растворителя)

Рассмотрим характерные спектроскопические проявления взаимодействия изученных молекул с карбоновыми кислотами, которые являются бифункциональными кислородсодержащими соединениями, способными к образованию Н-связей в качестве как доноров (группа ОН), так и акцепторов (группа С=О) протона. Добавление муравьиной кислоты к раствору ДФТ приводит к падению интенсивности полос мономеров νNH и νOH , появлению интенсивного поглощения в области 2200—3200 cm^{-1} с тремя выраженными максимумами, отождествляемого с колебаниями протона в сильной Н-связи $\text{OH}\dots\text{N}$ [6, 10, 11], и к возникновению дублетной полосы с центром тяжести (для муравьиной кислоты) при 3215 cm^{-1} (рис. 4). Последняя может быть отнесена к колебаниям протона в более слабой Н-связи $\text{NH}\dots\text{O}=\text{C}$ между имино-группой ДФТ и карбонилем кислоты (заметим, что при взаимодействии ДФТ с пентафторфенолом подобной полосы не возникает). Кроме того, комплекс ДФТ с кислотой характеризуется полосой при 1700 cm^{-1} , которую естественно отнести к колебаниям карбонильной группы, связанной Н-связью с атомной группой NH ДФТ. При этом частота $\nu\text{C}=\text{O}$ этого комплекса ниже, чем у наиболее прочных комплексов кислот с одной Н-связью. Так, например, при ассоциации муравьиной кислоты с бензотриазолом — молекулой, близкой по строению к ДФТ, но неспособной из-за замкнутости азотного цикла к циклическому комплексообразованию, — значение $\nu_{\text{ac}}\text{C}=\text{O} = 1715 \text{ cm}^{-1}$ (полоса νCO неассоциированных молекул $\text{HCOOH} — 1755 \text{ cm}^{-1}$). На наш взгляд, приведенные факты убедительно свидетельствуют об образовании ДФТ с HCOOH в растворе циклических комплексов с двумя Н-связями типа $\text{OH}\dots\text{N}$ и $\text{NH}\dots\text{O}$. Подобная картина наблюдается при образовании циклических гетеродимеров всех изученных оснований с относительно слабыми кислотами (муравьиная, уксусная, монохлоруксусная).

При комплексообразовании с ди-, трихлор- и трифторуксусной кислотой в спектрах наблюдаются принципиальные изменения. В спектре системы ДМП—дихлоруксусная кислота (рис. 5, спектры растворов ДМП и ДФФА с трифторуксусной кислотой, характеризующиеся теми же закономерностями, приведены в [16] и [17] соответственно) отсутствуют полосы мономера и димера кислоты; это означает, что все молекулы кислоты связаны в комплекс. В спектре наблюдаются лишь полосы мономера ДМП и комплекса ДМП—кислота, причем молекула кислоты теряет протон, который переходит к акцептору протона — ДМП, тогда анион кислоты легко образует комплекс с катионом ДМП. При увеличении концентрации кислоты интенсивность полосы 3460 cm^{-1} , соответствующей колебанию νNH мономера, уменьшается, а интен-

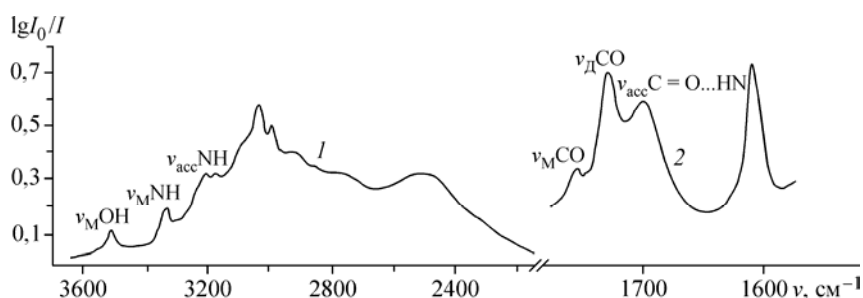


Рис. 4. ИК спектры растворов системы ДФТ + HCOOH в CCl_4 (слой 210 мкм) при концентрациях $C_{\text{ДФТ}} = C_{\text{HCOOH}} = 0,2 \text{ M}$ (1) и $C_{\text{ДФТ}} = C_{\text{HCOOH}} = 0,075 \text{ M}$ (2)

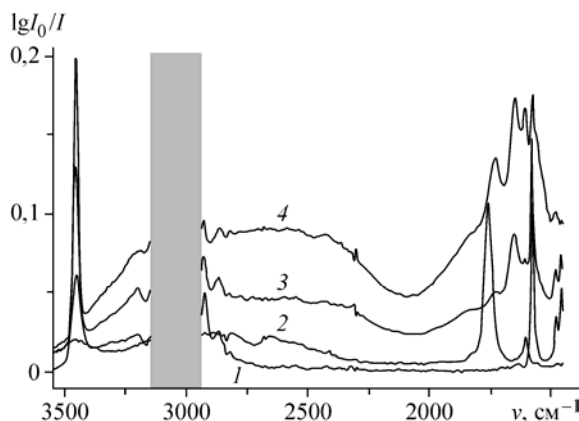


Рис. 5. ИК спектры растворов в CH_2Cl_2 0,02 М ДМП (1), 0,05 М дихлоруксусной кислоты (2), 0,02 М ДМП + 0,005 М дихлоруксусной кислоты (3), 0,02 М ДМП + 0,02 М дихлоруксусной кислоты (4). Заштрихована область полного поглощения растворителя

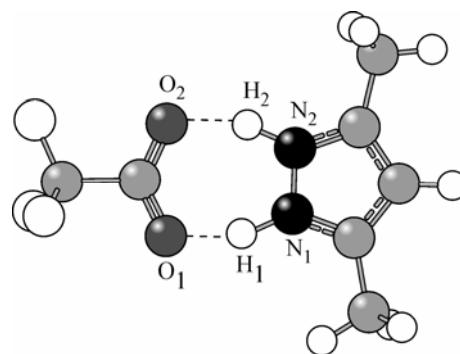


Рис. 6. Рассчитанная структура ионной пары ДМП—трифторуксусная кислота (метод B3LYP/6-31G**+)

сивность широкой полосы со сложной структурой в области $3300\text{—}2000\text{ см}^{-1}$ растет. Мы полагаем, что эта полоса относится к валентным колебаниям протона в группах NH^+ катиона ДМП в Н-связи $\text{NH}^+\dots\text{O}^-$, а структура полосы появляется из-за резонансного взаимодействия Ферми валентного колебания протона с обертонами деформационных колебаний протона. В спектре раствора хорошо выражена полоса 1652 см^{-1} , относимая к колебанию $\nu_{\text{a}}\text{COO}^-$ аниона кислоты, что является доказательством ионного комплекса состава 1:1. Появление дополнительных пиков в области 1700 см^{-1} при увеличении концентрации кислоты может свидетельствовать об образовании комплексов основания и кислоты состава 1:2 даже при эквимольярных концентрациях компонент в растворе.

Образование связанных Н-связью ионных пар полностью подтверждается в подобных системах спектрами ЯМР растворов в жидких смесях фреонов при низких температурах. В спектре ^1H ЯМР раствора, содержащего эквимольярные количества ДФФА и частично дейтерированной трифторуксусной кислоты, помимо синглета формильного протона имеется полностью разрешенный мультиплет при 16 м.д., деконволюция которого [17] показывает перекрывание двух дублетов с равным спин-спиновым расщеплением (92 Гц). При отсутствии дейтерированной формы низкопольный дублет исчезает, что позволяет отнести его к "полудейтерированному" димеру. Такой сдвиг дублета в сторону слабого поля при дейтерозамещении свидетельствует об антикооперативности двух Н-связей в циклической ионной паре. Дейтерозамещение ведет к некоторому укорочению связи N—D , проявляющемуся в ослаблении образуемой ею дейтериевой связи. Антикооперативное взаимодействие вызывает определенное усиление соседней Н-связи в циклической ионной паре, которым и объясняется низкопольный сдвиг протонного дублета.

РАСЧЕТ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ЧАСТОТ МОНОМЕРОВ И КОМПЛЕКСОВ

Квантово-химические расчеты выполнены для молекул ДМП и ДФФА с использованием методов RHF, MP2 и функционала плотности DFT, реализованных в программах Gaussian-98 и Gaussian-03, характеризующихся широким охватом квантово-химических методик, высокой эффективностью и удобным интерфейсом пользователя. В большинстве случаев использовали гибридный обменный функционал DFT/B3LYP/6-31G** [18—20] с расширенным базисным набором Гаусса 6-31G, дополненным *d*-орбиталями на тяжелых атомах и *p*-орбиталями на атомах водорода, и диффузными функциями, представляющими собою гауссовы функции с очень малыми показателями экспоненты, медленно спадающими с расстоянием от ядра, которые важны для правильного описания анионов и слабых Н-связей. Для учета влияния растворителя

Т а б л и ц а 1

Геометрические параметры Н-связей в димере и тримере ДМП

Система*	$R(\text{NH}), \text{Å}$		$R(\text{N}\dots\text{H}), \text{Å}$		$\angle\text{NH}\dots\text{N}, \text{град.}$		$R(\text{N}\dots\text{N}), \text{Å}$	
	DFT	MP2	DFT	MP2	DFT	MP2	DFT	MP2
Мономер	1,01	1,01	—	—	—	—	—	—
Димер	1,02	1,03	1,99	1,96	143,6	144,3	2,88	2,86
Тример	1,04	1,04	1,89	1,86	179,3	179,5	2,93	2,9
Тример**	0,88		2,1		172		2,98	

* Расчет проводили методом B3LYP/6-31G** и MP2/6-31G .

** Экспериментальные данные для кристаллической структуры [24].

использованы методы Онзагера и Томаси [21, 22], которые, будучи применены даже к сложным системам, показали достаточно хорошие результаты, согласующиеся с экспериментальными данными [23]. Расчеты строения и колебательных спектров комплексов проводили как в гармоническом приближении, так и с учетом ангармонических эффектов, так как хорошо известно, что колебания функциональных групп молекул в системах с Н-связями характеризуются сильной ангармоничностью.

При расчете в гармоническом приближении наилучшее соответствие полученным в настоящей работе и имеющимся в литературе экспериментальным данным достигали методами MP2/6-31G и DFT/B3LYP/6-31G**. Была показана возможность образования циклических димеров и тримеров ДМП (симметрии C_{2h} и C_{3h}) и циклических димеров ДФФА. Основные структурные параметры для гомоассоциатов ДМП приведены в табл. 1. Видно, что расчеты методами MP2 и DFT дают весьма близкие геометрические параметры NH...N Н-связей, находящиеся в хорошем соответствии с данными, полученными в [24]. Удовлетворительное соответствие получено также для величин частот валентных колебаний νNH . Подобные расчеты были выполнены и для комплексов (как циклических, с карбоновыми кислотами, так и линейных — с HNaI) изученных молекул. Они подтверждают, что и ДФФА, и ДМП образуют с муравьиной, уксусной и монохлоруксусной кислотами циклические молекулярные комплексы с двумя (если мы изучаем комплексы 1:1) Н-связями, причем связь $\text{OH}\dots\text{N}$ в молекулярном комплексе сильнее, чем $\text{OH}\dots\text{O}$ в димерах кислоты, тогда как связь $\text{NH}\dots\text{O}$ слабее связи $\text{NH}\dots\text{N}$ в тримерах ДМП.

С более сильными кислотами имеет место переход протона и образование Н-связанных ионных пар (рис. 6). Пример расчетов для димера трифторуксусная кислота—ДМП представлен в табл. 2. Как правило, на поверхности потенциальной энергии имеются два минимума, со-

Т а б л и ц а 2

Длины связей ($R, \text{Å}$) и величины углов (град.) в циклическом комплексе ДМП—ТФУК (B3LYP/6-31G**+)

Параметр*	Изолированная ионная пара ДМП ⁺ ... ⁻ ООССF ₃	Ионная пара, расчет по модели Онзагера ($\epsilon = 8,9$)	Параметр*	Изолированная ионная пара ДМП ⁺ ... ⁻ ООССF ₃	Ионная пара, расчет по модели Онзагера ($\epsilon = 8,9$)
$R(\text{O}_1\text{H}_1)$	1,51	1,71	$\angle\text{O}_1\text{H}_1\text{N}$	160	155,4
$R(\text{H}_1\text{N}_1)$	1,09	1,04	$\angle\text{O}_2\text{H}_2\text{N}_2$	155,6	155,4
$R(\text{O}_2\text{H}_2)$	1,60	1,69	$\angle\text{H}_1\text{N}_1\text{N}_2$	113,5	115,1
$R(\text{H}_2\text{N}_2)$	1,06	1,05	$\angle\text{H}_2\text{N}_2\text{N}_1$	113,5	115,1
$R(\text{O}_1\text{N}_1)$	2,55	2,68	$\angle\text{O}_1\text{CO}_2$	128,8	130,2
$R(\text{O}_2\text{N}_2)$	2,59	2,67			
$R(\text{CO}_1)$	1,26	1,25			
$R(\text{CO}_2)$	1,25	1,25			

* Нумерация атомов приведена на рис. 6.

ответствующих как молекулярному, так и ионному комплексу, причем последний, с обоими мостиковыми протонами вблизи атомов азота, глубже. Здесь же приведены данные, полученные при включении в расчет влияния поляризованного окружения (в данном случае — по модели Онзагера). При этом относительная глубина двух минимумов увеличивается в пользу ионной формы; например, для хлористого метилена с $\epsilon = 8,9$ второй минимум, соответствующий ионной паре, становится глубже, чем для молекулярной формы, на 25,4 кДж/моль. Для другой системы — ДМП—трихлоруксусная кислота — при использовании модели Томаса мы получили величину 32,2 кДж/моль. Но в целом изменения при "включении" реактивного поля (см. табл. 2) для ионной пары не очень значительны: видно увеличение расстояний O...H и O...N (рост разделения зарядов) и некоторая симметризация структуры под влиянием поляризованного окружения.

В работе апробированы различные методы учета ангармоничности при расчете колебательных частот молекул и комплексов. Простейший подход (1) основывается на представлении молекулы при колебаниях как гипотетической двухатомной молекулы, состоящей из атома водорода и остального молекулярного остова с суммарной приведенной массой молекулы без учета массы атома водорода. При расчете потенциальной кривой электронной энергии молекулы пространственные конфигурации были рассчитаны в координатах, при которых изменяется только положение атома H относительно остова молекулы. Протон перемещался в пространстве по линии H-связи в пределах от 0,6 до 1,4 Å. Полученная энергия была использована при решении одномерной колебательной задачи с помощью аппроксимации потенциальной кривой полиномами 8-й степени и последующим численным решением уравнения Шредингера. Колебательные частоты определяли из разницы энергий колебательных уровней. Вариационный расчет по методу (2) представлял собою одну из реализаций многомерного ангармонического расчета колебательных и электрооптических параметров [25, 26] в пространстве нормальных координат. Для исследуемых колебаний мономеров и комплексов при расчете без учета взаимодействия колебаний нормальных координат q_i были сосчитаны одномерные сечения электронной энергии комплекса, т.е. потенциальные энергии одномерных колебаний $V(q_i)$. С определенными таким образом функциями $V(q_i)$ были решены одномерные уравнения Шредингера. Матричные элементы оператора потенциальной энергии вычислялись по методу квадратур Гаусса—Эрмита; колебательные частоты определены как разница энергий колебательных уровней. Для расчета колебательных частот с учетом взаимодействия колебаний, играющего существенную роль для изученных соединений [27], были проведены расчеты потенциальной энергии с двумя одновременно возбужденными нормальными колебаниями. Двумерное уравнение Шредингера было решено вариационным методом; интенсивность колебательных полос рассчитывали с помощью матричного элемента дипольного момента колебания, полученного при расчете потенциальных поверхностей [28]. При подходе (3) вычисления проведены с помощью стандартной опции пакета Gaussian-2003 с использованием двойного аналитического и последующего численного дифференцирования поверхности потенциальной энергии по нормальным координатам с дальнейшим применением формализма теории возмущений второго порядка, осуществленной в программе.

Метод (1) позволил получить величины частот в хорошем приближении к экспериментальным данным для характеристичных колебаний мономеров. Так, для изолированной молекулы ДМП рассчитанная частота валентного колебания ν_{NH} составляет 3676 см^{-1} в гармоническом приближении и 3522 см^{-1} при расчете методом 1; экспериментальное значение частоты в газовой фазе составляет 3520 см^{-1} . При прямом использовании программы Gaussian-2003 (метод 3) разумное соответствие было получено при расчете частот мономеров ДМП и ДФФА и комплексов этих молекул со "слабой" уксусной кислотой.

Наилучшее соответствие колебательных частот экспериментальным значениям было получено при использовании второго метода. Для частоты валентного колебания ν_{OH} в H-связи OH...N циклического комплекса ДМП—уксусная кислота были получены следующие значения: 2894 см^{-1} (гармонический расчет), 2465 см^{-1} (метод 2), 2354 см^{-1} (метод 3). В ИК спектре

Расчет частот комплексов ДМП методом V3LYP/6-31G*** с учетом взаимодействия колебательных мод (см^{-1})

Комплекс	Мода	Гармоническое приближение	Метод 2		Метод 3
			1D ангармоническое	2D ангармоническое	
ДМП·Н ⁺ ...ТФУК ⁻	$\nu_{\text{ac}}\text{NH}^+\dots\text{O}^-$	2403	2213	2310	—
	$\Delta\text{NH}_{\text{внепл}}$	1100	1130	1085	1186
	Обертон $\delta\text{NH}_{\text{внепл}}$	2200	2286	2060	2126
ДМП·Н ⁺ ...Br ⁻	$\nu_{\text{ac}}\text{NH}^+\dots\text{Br}^-$	2517	2300	2100	425
	δNH	870	881	840	729
	Обертон δNH	1740	1748	1660	1439

поглощения подобных комплексов в растворе этому колебанию соответствует широкая структурированная полоса с центром тяжести при 2550 см^{-1} . Выполненный нами расчет комплекса ДМП—HBr, в котором имеет место образование Н-связанной ионной пары с переходом протона к атому азота, дал следующие величины частоты валентного колебания протона в Н-связи $\text{NH}^+\dots\text{Br}^-$ (экспериментальное значение 3050 см^{-1}): 3197 см^{-1} (гармонический расчет), 3015 см^{-1} (метод 2), 2825 см^{-1} (метод 3). Как видно, значение, полученное с помощью второго метода, также существенно ближе к экспериментальным данным. Этот метод наиболее применим при расчетах валентных ХН колебаний в системах, где соответствующее нормальное колебание менее характерно и включает движение многих атомов системы. Результаты расчета таких частот, представленные в табл. 3, иллюстрируют изменения величин валентных колебательных частот при учете влияния некоторых деформационных колебаний протона в комплексе. В область полосы колебания $\nu_{\text{ac}}\text{NH}^+\dots\text{O}^-$ попадает обертон внеплоскостного колебания протона (см. табл. 3), но это не учитывается при проведении расчетов в гармоническом приближении. Сильная ангармоничность этого колебания видна даже при проведении простого ангармонического расчета по методу 2 (в приближении невзаимодействующих мод): частоты колебаний $\nu_{\text{ac}}\text{NH}^+\dots\text{O}^-$ и обертона внеплоскостного деформационного колебания δNH изменяются с 2403 до 2213 и с 2200 до 2286 см^{-1} соответственно. При расчете с учетом взаимодействия двух колебаний, проведенном по методике, описанной выше, проявляются дальнейшие изменения частот. Наблюдается увеличение частоты валентного колебания примерно на 100 см^{-1} и уменьшение частоты обертона деформационного колебаний на 226 см^{-1} . Таким образом, разница между частотами $\nu_{\text{ac}}\text{NH}^+\dots\text{O}^-$ и обертона внеплоскостного колебания δNH в гармоническом приближении при учете одномерной ангармонической поправки и при учете ангармонического взаимодействия между этими двумя модами составляет $197, 73$ и 250 см^{-1} . Для проверки возможного парного взаимодействия валентного колебания $\nu_{\text{ac}}\text{NH}^+\dots\text{O}^-$ с другими колебательными степенями свободы, обертоны которых попадают в область 2200 см^{-1} , были проведены расчеты с учетом взаимодействия с другими колебаниями, включающими колебание протона. Расчет показал, что при учете парного взаимодействия наибольшее влияние оказывает колебание $\delta\text{NH}_{\text{внепл}}$.

Для ионного комплекса ДМП—HBr наблюдается сходная ситуация, связанная с проявлениями взаимодействия между двумя сложными колебаниями. Одно из них — валентное колебание протонов Н-связи $\text{NH}\dots\text{Br}$ моды $\nu_{\text{ac}}\text{NH}^+\dots\text{Br}^-$, другое — обертон деформационного колебания протонов в плоскости. В этом случае мы наблюдаем только сильное влияние обертона на полосу валентного колебания. Частота валентного колебания $\nu_{\text{ac}}\text{NH}^+\dots\text{Br}^-$ при переходе от простого одномерного ангармонического расчета к расчету с учетом взаимодействия мод (см. табл. 3) уменьшается на 217 и 417 см^{-1} по сравнению с гармонической частотой. На обертоне деформационного колебания взаимодействие мод проявляется не так сильно, частота уменьшается всего на 88 см^{-1} по сравнению с 226 см^{-1} в случае комплекса ДМП—трифторуксусная кислота.

ВЫВОДЫ

При самоассоциации изученных бифункциональных азотсодержащих молекул в растворе наиболее стабильной структурой являются циклические комплексы, строение которых определяется присущей конкретным соединениям конформационной спецификой. Взаимодействие со слабыми карбоновыми кислотами приводит к образованию комплексов с циклической структурой, характеризующихся двумя межмолекулярными Н-связями: сильной $\text{OH}\dots\text{N}$ и заметно более слабой $\text{NH}\dots\text{O}=\text{C}$. Взаимодействие с сильными кислотами приводит к образованию в растворе циклических водородно-связанных ионных пар.

Выполнен расчет строения и колебательных частот в ИК спектрах поглощения молекул ДМП и ДФФА и их комплексов с карбоновыми кислотами и галогидводородами в гармоническом приближении и с учетом поправок на ангармоничность, причем в последнем случае — с использованием трех различных подходов в расчетах колебательных характеристик. Показано, что учет ангармоничности с помощью многомерного вариационного расчета колебательных и оптических параметров в пространстве нормальных координат дает наиболее близкие к экспериментальным величины для валентных колебаний группы XH в системах с Н-связями, у которых соответствующая нормальная мода включает движение многих атомов.

Авторы выражают искреннюю благодарность проф. Г.-Г. Лимбаху за предоставленную возможность измерений спектров ЯМР и проведения расчетов на базе оборудования Института химии Свободного университета Берлина (Германия).

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства С.-Петербурга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schowen K.B., Limbach H.-H., Denisov G.S., Schowen R.L. // *Biochim. Biophys. Acta.* – 2000. – **1458**, N 1. – P. 43.
2. Bevilacqua P.C. // *Biopolymers.* – 2004. – **73**, N 1. – P. 90.
3. Archer E.A., Gong H., Krische M.J. // *Tetrahedron.* – 2001. – **57**, N 12. – P. 1139.
4. Paraschiv V., Crego-Calama M., Fokkens R.H. et al. // *J. Org. Chem.* – 2001. – **66**, N 25. – P. 8297.
5. Саратиков А.С., Прищеп Т.П., Яворовская В.Е. Противовоспалительные средства группы пиразола. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1975.
6. Castaneda J.P., Denisov G.S., Kucherov S.Yu. et al. // *J. Mol. Struct.* – 2003. – **660**. – P. 25.
7. Klein O., Aguilar-Parrilla F., Lopez J.M. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2004. – **126**, N 37. – P. 11718.
8. Бурейко С.Ф., Чернышова И.В. // *Журн. физич. химии.* – 1993. – **63**, № 2. – С. 319.
9. Dyall L.K. // *Austr. J. Chem.* – 1960. – **13**, N 3. – P. 230.
10. Бурейко С.Ф., Голубев Н.С., Чернышова И.В. // *Вестник ЛГУ. Сер. 4.* – 1989. – № 11. – С. 21.
11. Бочаров В.Н., Бурейко С.Ф., Коль А., Роспенк М. // *Журн. структур. химии.* – 1998. – **39**, № 4. – С. 617.
12. Бурейко С.Ф., Коль А., Пшеславска М. // Там же. – 2002. – **43**, № 3. – С. 446.
13. Anulewicz R., Wawer I., Krygowski T.M. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1997. – **119**, N 27. – P. 12223.
14. Bureiko S.F., Chernyshova I.V. // *J. Mol. Struct.* – 1991. – **263**, N 1. – P. 37.
15. Бурейко С.Ф., Голубев Н.С., Чернышова И.В. // *Хим. физика.* – 1987. – **6**, № 2. – С. 176.
16. Бурейко С.Ф., Голубев Н.С., Денисов Г.С. и др. // *Журн. общ. химии.* – 2006. – **75**, № 11. – С. 1907.
17. Bureiko S.F., Golubev N.S., Kucherov S.Yu., Shurukhina A.V. // *J. Mol. Struct.* – 2007. – **844-845**. – P. 70.
18. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98**, N 7. – P. 5648.
19. Lee C., Yang W., Parr R.G. // *Phys. Rev. B.* – 1988. – **37**, N 2. – P. 785.
20. Becke A.D. // *Phys. Rev. A.* – 1988. – **38**, N 6. – P. 3098.
21. Onsager L. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1936. – **58**, N 8. – P. 1486.
22. Wong M.W., Frisch M.J., Wiberg K.B. // *Ibid.* – 1991. – **113**, N 13. – P. 4776.
23. Yan Zh., Sebastian J.F. // *Tetrahedron.* – 2004. – **60**, N 48. – P. 10899.
24. Smith J.A.S., Wehrle B., Aguilar-Parrilla F. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1989. – **111**, N 14. – P. 7304.
25. Bulychev V.P., Tokhadze K.G. // *J. Mol. Struct.* – 2004. – **708**. – P. 47.
26. Bulychev V.P., Grigoriev I.M., Gromova E.I., Tokhadze K.G. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – **7**. – P. 2266.
27. Wassermann T.N., Rice C.A., Suhm M.A., Luckhaus D. // *J. Chem. Phys.* – 2007. – **127**, N 23. – P. 234309.
28. Бурейко С.Ф., Кучеров С.Ю. // *Вестник СПбГУ. Сер. 4.* – 2006. – № 2. – С. 10.