

УДК 547.883

**КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ
ГЕТЕРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ
3,6-БИС(3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛ-1-ИЛ)-1,2,4,5-ТЕТРАЗИНА С АЗОЛАМИ**

П.А. Слепухин¹, Е.С. Салмина¹, В.А. Потемкин², М.А. Гришина²

¹Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург

²Фармацевтический факультет Челябинской государственной медицинской академии

Статья поступила 17 марта 2011 г.

С доработки — 3 октября 2012 г.

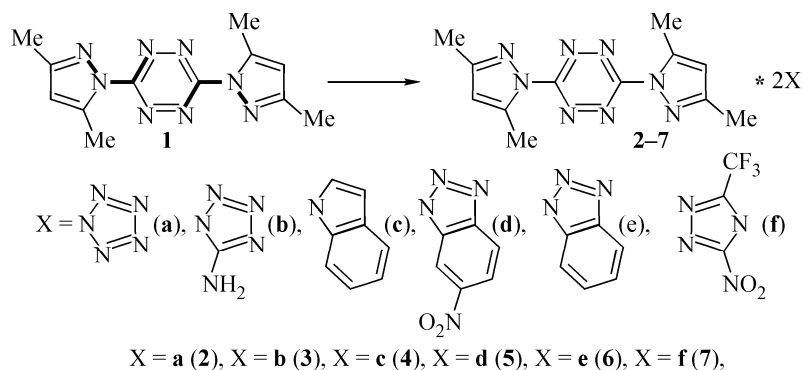
Проведено рентгеноструктурное исследование гетеромолекулярных кристаллов 3,6-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина с NH-донорными производными азолов. Изучено влияние структуры азола на способ молекулярной упаковки в кристалле и характеристики ковалентных связей в молекуле 3,6-дизамещенного тетразина. На основе анализа распределения критических точек электронной плотности внутри кристаллических ячеек выделены и количественно описаны межмолекулярные взаимодействия, обеспечивающие образование латеральных и стэкинговых мотивов.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, молекулярные кристаллы, водородная связь, 3,6-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин, квантово-топологический анализ.

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] была выявлена способность 3,6-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина (ДМПТ) образовывать кристаллы с NH-донорным 1,2,3-бензотриазолом, которые были идентифицированы как комплекс ДМПТ с азолом в соотношении 1:2. Дальнейшие исследования показали склонность ДМПТ к совместной кристаллизации с NH-донорными производными азолов. В настоящей работе представлены результаты РСА гетеромолекулярных кристаллов ДМПТ с тетразолом, 5-аминотетразолом, индолом, 5-нитробензотриазолом, 1,2,3-бензотриазолом и 3-нитро-5-трифторметил-1,2,4-триазолом. Согласно полученным данным, во всех рассматриваемых гетеромолекулярных кристаллах выделяются centrosymmetric группы, образованные одной молекулой ДМПТ и двумя молекулами азола. Взаимодействие между молекулами в группе осуществляется за счет водородных связей, образуемых атомом водорода NH-группы азола и атомами азота ДМПТ. Такие водородосвязанные тримеры в дальнейшем изложении будут определяться как молекулярный комплекс.

Для характеристики межмолекулярных взаимодействий, ответственных за формирование данных комплексов и способ их упаковки в кристалле, был проведен топологический анализ распределения электронной плотности [2]. Влияние структуры производного азола на молекулу ДМПТ при комплексообразовании оценивали по изменению геометрических и электронных характеристик ковалентных связей относительно молекулы ДМПТ в гомомолекулярном кристалле. Для установления донорно-акцепторных свойств компонентов исследуемых молекулярных комплексов было проведено квантово-химическое исследование энергий граничных орбиталей и их распределения.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования выступали гомомолекулярный (**1**) и гетеромолекулярные (**2—7**) кристаллы ДМПТ с рядом азолов, обозначения и структурные формулы которых представлены на схеме. Имеющие оранжево-красный цвет пластинчатые кристаллы **2—7** получали из ацетонитрила при комнатной температуре по описанной ранее методике [1]. Рентгеноструктурное исследование проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре Xcalibur 3, оборудованном CCD-детектором по стандартной процедуре (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование, шаг сканирования 1°). Сбор и обработку данных проводили с использованием пакета программ CrysAlis [3]. Поправку на поглощение не вводили из-за ее малости. Определение и уточнение структур проводили с использованием пакета программ SHELX-97 [4]. Структуры уточняли с использованием полноматричного МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода добавлены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в изотропном приближении в модели наездника с зависимыми тепловыми параметрами. Позиции атомов водорода NH-групп (за исключением комплекса **2**) определены прямым методом и уточнены независимо в изотропном приближении. Основные параметры структурных экспериментов приведены в табл. 1. Там же указаны номера депозитов CIF-файлов исследуемых структур в Кембриджской базе структурных данных (КБСД), откуда они могут быть свободно получены по запросу на интернет-сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Для кристалла **1** использовали данные рентгеноструктурного эксперимента, описанного в статье [5] и хранящиеся в КБСД под Ref-кодом ICEDUQ.

Расчет электронной плотности (ЭП) проводили в рамках эмпирического подхода AlteQ [6] с использованием экспериментально определенных координат атомов (РСА). Для этого с помощью программы-визуализатора кристаллических структур Mercury [7] для молекулы ДМПТ в кристаллах **1—7** были добавлены ближайшие молекулы-соседи в трех ортогональных направлениях, создавая реальное кристаллическое окружение. Координаты полученного кристаллического фрагмента использовали в качестве входных данных для программы AlteQ. Поиск критических точек ЭП осуществляли в рамках программы AIM2000 [2, 8, 9]. Наличие (отсутствие) тех или иных межмолекулярных взаимодействий определяли по наличию (отсутствию) критических точек связи (КТС) типа (3;–1) на линии атомного взаимодействия [2]. Использование подхода AlteQ для оценки межмолекулярных взаимодействий, в том числе водородных связей разных типов, показано в работе [6]. Там же показано хорошее соответствие расчетной электронной плотности ρ^{Alt} и определенной экспериментально с использованием прецизионного низкотемпературного РСА.

Для квантово-химического исследования электронного строения компонентов рассматриваемых кристаллов использовали метод DFT B3LYP с базисным набором 6-31G(d,p) и программный пакет PC GAMESS [10]. Визуализацию полученных результатов проводили с использованием графической программы ChemCraft [11].

Основные параметры рентгеноструктурных экспериментов для кристаллов 2—7

	2	3	4	5	6	7
Номер кристалла						
Номер депозита в КБСД	795391	795392	795393	795394	795395	795396
Состав комплекса	ДМПТ:2а	ДМПТ:2б	ДМПТ:2с	ДМПТ:2д	ДМПТ:2е	ДМПТ:2ф
Брутто-формула	C ₁₄ H ₁₈ N ₁₆	C ₁₄ H ₂₀ N ₁₈	C ₂₈ H ₂₈ N ₁₀	C ₂₄ H ₂₂ N ₁₆ O ₄	C ₂₄ H ₂₄ N ₁₄	C ₁₈ H ₁₆ F ₆ N ₁₆ O ₄
Формульный вес	410,44	440,48	504,60	598,58	508,57	634,47
Температура эксперимента	295(2)	295(2)	295(2)	295(2)	295(2)	295(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> , Å	8,175(2)	7,829(2)	5,5328(6)	6,6936(10)	8,196(11)	7,687(3)
<i>b</i> , Å	11,753(2)	12,222(4)	11,7347(17)	8,5712(13)	11,883(14)	9,263(3)
<i>c</i> , Å	20,302(5)	21,042(6)	19,803(3)	12,731(2)	13,8612(17)	10,732(5)
α , град.				88,885(19)	109,954(11)	114,81(4)
β , град.	97,47(2)	98,37(2)	93,174(10)	75,089(15)	99,080(11)	105,46(4)
γ , град.				72,885(14)	101,518(11)	90,71(3)
Объем, Å ³ , <i>Z</i>	1934,0(8), 4	1992,1(10), 4	1283,8(3), 2	673,29(18), 1	1205,5(3), 2	661,8(4), 1
<i>d</i> _{calc} г/см ³	1,410	1,469	1,305	1,476	1,401	1,592
μ , мм ⁻¹	0,100	0,106	0,083	0,109	0,094	0,147
Углы сканирования по θ , град.	3,05—26,38	3,11—26,39	3,47—26,38	2,91—26,37	2,78—31,77	2,78—26,37
Собрано отражений	4618	4167	5663	6542	19465	3898
Независимых отражений	1963	1954	2608	2677	7325	2661
<i>R</i> _{int}	0,0686	0,0704	0,0428	0,0297	0,0661	0,0230
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0,0425	0,0501	0,0335	0,0626	0,0453	0,0379
<i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0,0524	0,0551	0,0408	0,1625	0,0868	0,0797
<i>R</i> ₁ (все отражения)	0,1366	0,1715	0,1183	0,1055	0,1291	0,0942
<i>wR</i> ₂ (все отражения)	0,0583	0,0647	0,0437	0,1723	0,0955	0,0870
Δe , е/Å ⁻³	0,125 и -0,155	0,143 и -0,161	0,112 и -0,107	0,365 и -0,191	0,156 и -0,153	0,148 и -0,139
Полнота сканирования на θ , %	99,3 (26,38°)	96,1 (26,00°)	99,4 (26,38°)	97,4 (26,00°)	99,0 (26,38°)	98,1 (26,37°)
Размер кристалла, мм	0,52×0,37×0,12	0,53×0,23×0,04	0,47×0,31×0,26	0,47×0,18×0,04	0,5×0,4×0,2	0,48×0,23×0,07
<i>S</i> по <i>F</i> ²	1,009	0,848	0,976	0,963	1,000	1,000

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все исследуемые гетеромолекулярные комплексы ДМПТ с производными азолов имеют состав ДМПТ:азол 1:2 (рис. 1). Такой состав определяется наличием в структуре ДМПТ двух симметричных структурных фрагментов N—C—N—N, образованных атомами тетразинового и пиразолильного циклов и способных выступать в качестве акцепторов водородной связи (на схеме данные фрагменты в структуре ДМПТ выделены жирным). В рассматриваемых гетеромолекулярных кристаллах молекулы ДМПТ расположены в частных позициях в центрах инверсии.

В кристаллах 2 и 3 молекулярная структура ДМПТ плоская, отклонение атомов тетразинового и пиразолильного циклов от среднеквадратичной плоскости молекулы не более 0,025 и 0,047 Å соответственно. Величина двугранного угла, образуемого плоскостями тетразинового и пиразолильного циклов (далее межкольцевой угол), составляет 1,8° (комплекс 2) и 2,7° (ком-

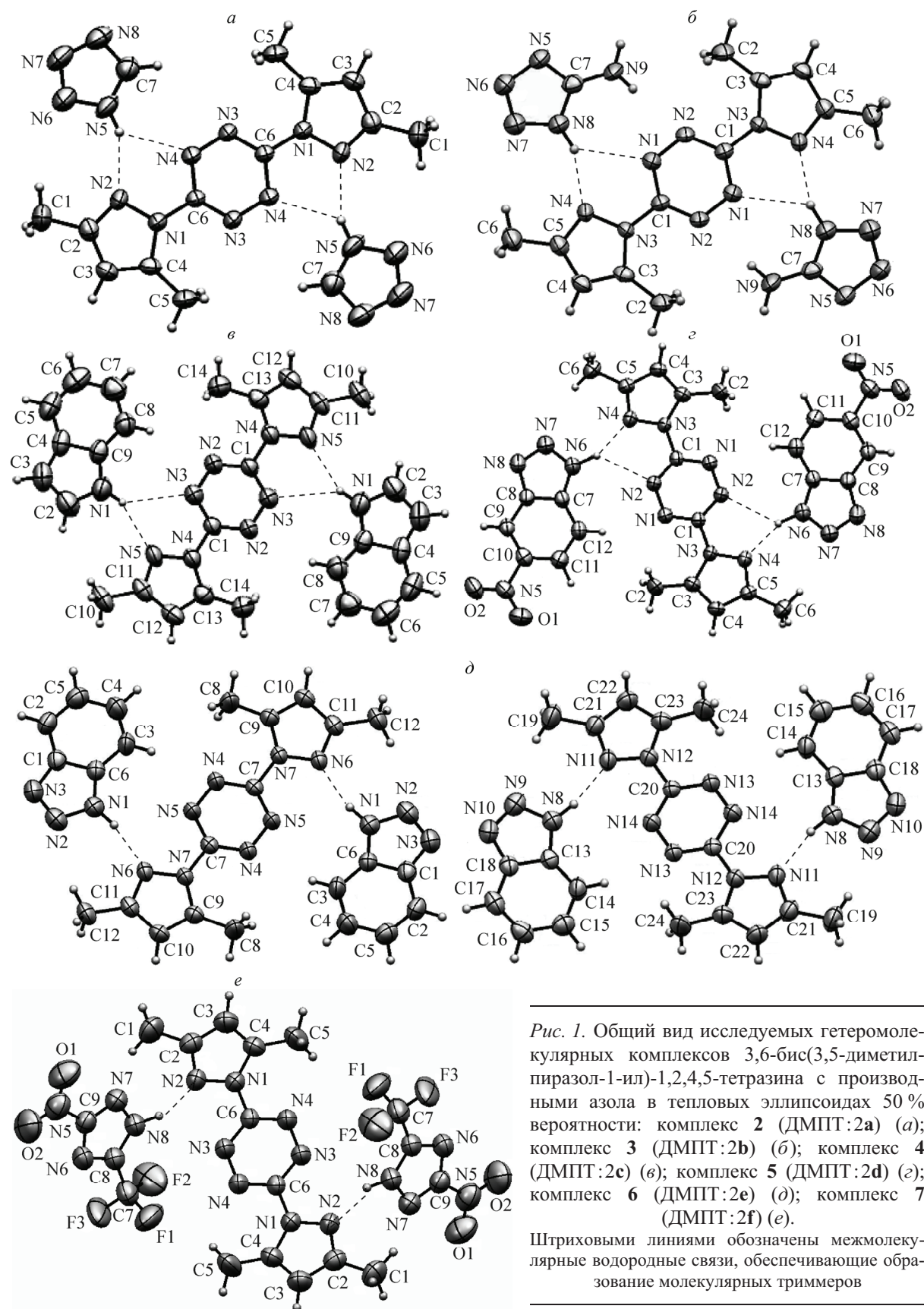


Рис. 1. Общий вид исследуемых гетеромолекулярных комплексов 3,6-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина с производными азола в тепловых эллипсоидах 50% вероятности: комплекс 2 (ДМПТ:2а) (а); комплекс 3 (ДМПТ:2б) (б); комплекс 4 (ДМПТ:2с) (в); комплекс 5 (ДМПТ:2д) (г); комплекс 6 (ДМПТ:2е) (д); комплекс 7 (ДМПТ:2ф) (е).

Штриховыми линиями обозначены межмолекулярные водородные связи, обеспечивающие образование молекулярных тримеров

Характеристики водородных связей N—H...N в исследуемых гетеромолекулярных кристаллах
3,6-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина

N—H	$\rho_{\text{CP}}^{\text{Alt}}, \text{e}/\text{\AA}^3$	$\nabla^2 \rho_{\text{CP}}^{\text{Alt}}, \text{e}/\text{\AA}^5$	$d(\text{N—H}), \text{\AA}$	$d(\text{H...N}), \text{\AA}$	$\angle \text{NHN}, \text{град.}$	$d(\text{N...N}), \text{\AA}$	N
Гетеромолекулярный кристалл 2							
N5—H5D	0,159	1,763	0,860	2,104	153,5	2,899(3)	N2 $[-x+1/2, -y+1/2, -z+1]$
N5—H5D	0,099	1,196	0,860	2,350	134,2	3,014(3)	N4 $[-x+1/2, -y+1/2, -z+1]$
Гетеромолекулярный кристалл 3							
N8—H8	0,181	1,925	0,96(3)	2,03(3)	159(3)	2,946(3)	N4 $[-x+1/2, -y+1/2, -z+1]$
N8—H8	0,074	0,922	0,96(3)	2,48(2)	130(2)	3,189(3)	N1 $[-x+1/2, -y+1/2, -z+1]$
N9—H9A	0,124	1,461	0,82(3)	2,24(3)	173(3)	3,066(3)	N2 $[-x+1/2, -y+1/2, -z+1]$
N9—H9B	0,149	1,649	0,89(2)	2,12(3)	173(2)	3,011(3)	N5 $[x-1/2, y-1/2, z]$
Гетеромолекулярный кристалл 4							
N1—H1	0,109	1,269	0,90(1)	2,27(1)	154(2)	3,104(3)	N5 $[-x+2, -y+2, -z]$
N1—H1	0,055	0,707	0,90(1)	2,61(1)	140(2)	3,342(3)	N3
Гетеромолекулярный кристалл 5							
N6—H6	0,228	2,281	1,04(2)	1,92(2)	157(1)	2,906(3)	N4 $[-x+1, -y, -z]$
N6—H6	0,069	0,871	1,04(2)	2,52(2)	130(1)	3,292(3)	N2
Гетеромолекулярный кристалл 6							
N1—H1	0,189	1,981	0,98(2)	2,01(2)	1651(1)	2,965(3)	N6
N8—H8	0,181	1,920	0,96(2)	2,03(2)	165(1)	2,964(2)	N11
Гетеромолекулярный кристалл 7							
N8—H8	0,284	2,736	0,95(2)	1,83(2)	157(1)	2,727(3)	N2

плекс **3**). Остальные стереометрические параметры молекулы ДМПТ близки к определенным ранее для кристалла 3,6-ди-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина [5]. В данных комплексах плоскости молекул производных азола образуют с плоскостью молекулы ДМПТ углы в $6,2^\circ$ (комплекс **2**) и $3,3^\circ$ (комплекс **3**). Молекулярные упаковки слоевые, слои ориентированы параллельно оси *b*, расстояния между среднеквадратичными плоскостями, проведенными через все атомы молекулярного комплекса, для соседних тримеров 3,26 и 3,21 Å соответственно. При этом минимальное расстояние между атомами соседних слоев наблюдается для атомов N(8) и N(7) тетразола и C(6) тетразинового цикла (C(6)...N(8) $(0,5+x, 0,5-y, 0,5+z)$ 3,20 Å, C(6)...N(7) $(-x, y, 0,5-z)$ 3,20 Å) в структуре **2** и для атомов N(6) 5-аминотетразола и C(1) тетразинового цикла (C(1)...N(6) $(-1+x, y, z)$ 3,21 Å) в структуре **3**, что может указывать на наличие стэкинг-взаимодействий между данными гетероциклами. Согласно расположению КТС в межмолекулярном пространстве, для комплексов **2** и **3** образование латеральных мотивов обеспечивается бифуркатными водородными связями атома водорода NH-группы азола с атомом азота пиразолильного заместителя тетразина и атомом азота тетразинового цикла (см. рис. 1, *a* и *б*). Геометрические и топологические характеристики водородных связей приведены в табл. 2. Введение аминогруппы в состав тетразола (комплекс **3**) приводит к образованию "димеров" 5-аминотетразола за счет образования водородных связей между аминогруппой и атомом азота аминотетразола (рис. 2, *a*, см. табл. 2). В результате образуется система полимерных лент с чередованием двух молекул азола (**b**) и одной молекулы ДМПТ.

В кристаллической упаковке комплексов **4** и **5** отклонение неводородных атомов от среднеквадратичной плоскости молекулы ДМПТ достигает 0,190 и 0,363 Å соответственно. Угол между плоскостями тетразинового и пиразолильного фрагментов в молекуле ДМПТ в кристалле **4**

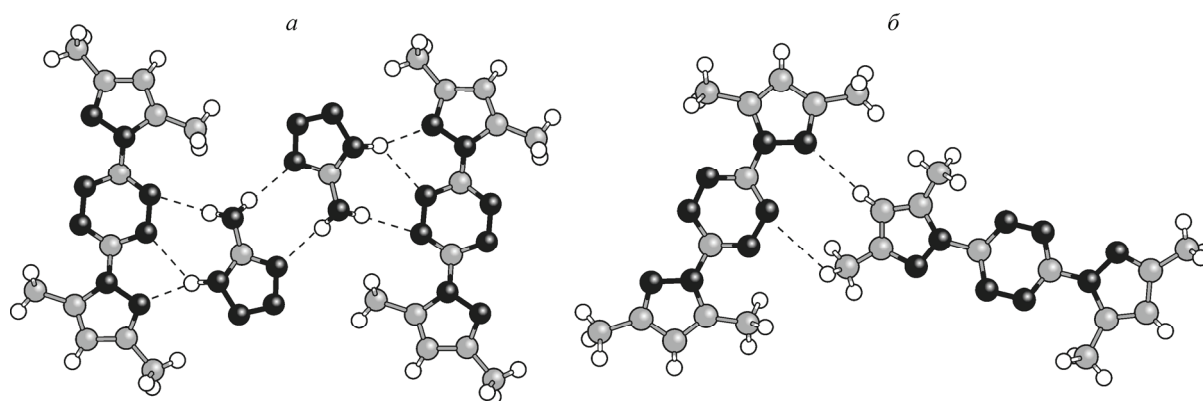


Рис. 2. "Димеры" 5-аминотетразола в кристалле **3** (а); латеральные взаимодействия между молекулами 3,6-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина в кристалле **1** (б).

Штриховыми линиями обозначены межмолекулярные взаимодействия, на линии которых присутствуют КТС

составляет $9,5^\circ$, в кристалле **5** — $19,2^\circ$. Проведенная через неводородные атомы молекулы индола плоскость образует с плоскостью молекулы ДМПТ угол в 12° . В комплексе **5** соответствующий угол равен $7,6^\circ$. Молекулы индола и 5-нитробензотриазола образуют межмолекулярные взаимодействия $N-H \dots N_{\text{пиразола}}$ и $N-H \dots N_{\text{тетразина}}$ типа, аналогичного системе водородных связей в комплексе **2** (см. рис. 1, в и г; табл. 2). Молекулярная упаковка кристалла **4** образована скошенными стопками комплексов, оси которых ориентированы параллельно оси *a*. Межслоевое расстояние в стопке, определенное для системы среднеквадратичных плоскостей, проведенных через неводородные атомы молекулярного комплекса, составляет $3,44 \text{ \AA}$. При этом межатомное расстояние для атома тетразина C(1) и индола C(2) ($1-x, 2-y, 1-z$) составляет $3,26 \text{ \AA}$, что указывает на возможность межмолекулярных стэкинг-взаимодействий для данных циклов внутри стопки.

Гетеромолекулярный комплекс **6** образован взаимодействием ДМПТ с 1,2,3-бензотриазолом. Кристалл построен двумя кристаллографически независимыми молекулярными группировками, включающими половину молекулы ДМПТ и молекулу азола, при этом молекулы ДМПТ расположены в частных позициях. Общий вид комплекса и принятая в эксперименте РСА нумерация атомов показаны на рис. 1, д. Одна из молекул ДМПТ плоская: величина межкольцевого угла составляет $2,5^\circ$, отклонение атомов от проведенной через все неводородные атомы среднеквадратичной плоскости не более $0,053 \text{ \AA}$. Во второй молекуле плоскости пиразолильного заместителя тетразина и тетразинового цикла расположены под углом в $10,1^\circ$, в результате чего максимальное отклонение неводородных атомов от среднеквадратичной плоскости составляет $0,194 \text{ \AA}$. Вероятно, к повороту тетразинового кольца относительно плоскости диметилпиразолильных заместителей приводит участие данной молекулы в межслоевом связывании за счет атомов N(14) и N(14A). Молекулярная упаковка слоевая, в образовании каждого слоя участвуют обе независимые молекулы, слои ориентированы параллельно оси *b*, межслоевое расстояние $3,24 \text{ \AA}$, отклонение отдельных неводородных атомов от среднеквадратичной плоскости слоя достигает $0,45 \text{ \AA}$. Согласно распределению КТС внутри элементарной ячейки, молекулы 1,2,3-бензотриазола образуют водородные связи только с атомами азота пиразолильных заместителей ДМПТ (см. рис. 1, д, табл. 2). Упаковка характеризуется наличием ряда укороченных $\pi-\pi$ контактов, в частности между фенильным кольцом азола и тетразиновым циклом, отклонение длины которых от суммы радиусов Ван-дер-Ваальса (шкала Л. Полинга) не превышает $0,05 \text{ \AA}$.

3-Нитро-5-трифторметил-1,2,4-триазол взаимодействует с ДМПТ, приводя к молекулярному комплексу **7**. Общий вид комплекса и принятая в эксперименте РСА нумерация атомов показаны на рис. 1, е. В молекуле ДМПТ пиразолильные фрагменты развернуты к плоскости тетразинового цикла под углом $6,7^\circ$. Максимальное отклонение от среднеквадратичной плоскости

молекулы наблюдается для атомов азота тетразинового кольца и составляет $0,075 \text{ \AA}$. В кристалле **7** молекула производного триазола выведена из плоскости молекулы ДМПТ и развернута к ней под углом 60° . Отклонение от плоскости, по всей видимости, вызвано наличием в структуре триазола трифторметильной группы. В формировании системы латеральных водородных связей участвуют NH-группа триазола и атом азота N(2) пиразолильного заместителя тетразина (см. рис. 1, *e*, табл. 2). Молекулярная упаковка образована чередованием слоев ДМПТ и триазола, ориентированных параллельно оси *a*.

В гомомолекулярном кристалле **1** несимметричная молекула ДМПТ характеризуется следующими параметрами: межкольцевые углы составляют $7,7$ и $30,4^\circ$, отклонение неводородных атомов от среднеквадратичной плоскости молекулы достигает $0,339 \text{ \AA}$. Исходя из расположения критических точек ЭП, восстановленной по имеющейся геометрии в рамках приближения AlteQ, образование латеральных мотивов в кристалле **1** обеспечивается контактами метинового водорода и атома азота пиразолильного заместителя тетразина, а также контактами атома водорода метильной группы и атома азота кольца тетразина (см. рис. 2, *b*). Стэкинговые взаимодействия в комплексе отсутствуют. Связывание слоев происходит за счет многочисленных ван-дер-ваальсовых контактов с участием метильных групп.

Таким образом, гомомолекулярный кристалл **1** образован неплоскими молекулярными структурами 3,6-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина, тогда как совместная кристаллизация ДМПТ с производными азолов приводит к введению пиразолильных заместителей в плоскость тетразинового цикла и уплощению молекулы ДМПТ. В результате в гетеромолекулярных кристаллах **2—7** активно формируются стэкинг-взаимодействия (что не наблюдается для кристалла **1**), а наличие в структуре ДМПТ симметричных узлов N—C—N—N, способных выступать акцептором протона, приводит к образованию многочисленных латеральных водородных связей. Как показывает расположение КТС внутри кристаллических ячеек, во всех кристаллах, за исключением структур **6** и **7**, внутрислоевое связывание обеспечивается бифуркатными водородными связями. При этом асимметрия компонент бифуркатных водородных связей возрастает при переходе от неаннелированных азоловых гетероциклов к аннелированным. Это связано с тем, что в комплексах с аннелированными азолом (4—6) латеральные мотивы обязательно содержат контакты атома водорода бензольного кольца азолом с атомом азота тетразина и метильным атомом водорода, что приводит к значительному удалению NH-группы азолом от атома азота кольца тетразина.

В табл. 3—5 приведены характеристики ковалентных связей в молекуле 3,6-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина для исследуемых кристаллов **1—7** (нумерация атомов — на рис. 3). Согласно представленным данным, длина ковалентных связей C—C в молекуле ДМПТ изменяется в диапазоне $1,343 \div 1,412 \text{ \AA}$. Минимальная длина ($1,343 \text{ \AA}$) наблюдается для связей C(3)—C(4) в комплексе **7** (см. рис. 1, *e*). Максимальное расстояние ($1,412 \text{ \AA}$) имеет связь C(4)—C(5) в комплексе **5** (см. рис. 1, *z*). Величина электронной плотности в КТС $\rho_{\text{CP}}^{\text{Alt}}$ на линии ковалентных связей C—C изменяется в диапазоне $\rho_{\text{CP}}^{\text{Alt}}(\text{C—C}) = 1,241 \div 1,421 \text{ e/\AA}^3$, лапласиан $\nabla^2 \rho_{\text{CP}}^{\text{Alt}}(\text{C—C})$ варьируется от $6,025$ до $6,197 \text{ e/\AA}^5$. С увеличением длины ковалентных связей C—C ($d_{\text{C—C}}$) величина $\rho_{\text{CP}}^{\text{Alt}}(\text{C—C})$ уменьшается по уравнению $\rho_{\text{CP}}^{\text{Alt}}(\text{C—C}) = 4,896 - 2,590 \cdot d_{\text{C—C}}$ ($R = 0,998$, $F = 5142$, $n = 18$, где R — коэффициент корреляции; F — критерий Фишера; n — число связей C—C в исследуемой выборке).

Длина валентных связей N—N изменяется в интервале от $1,318$ до $1,394 \text{ \AA}$. Расстояние $1,318 \text{ \AA}$ имеют связи N—N тетразинового кольца в кристалле **7**, $1,394 \text{ \AA}$ — связи N—N в пиразолильных заместителях тетразина в комплексе ДМПТ с индолом (**4**). Электронная плотность в критических точках $\rho_{\text{CP}}^{\text{Alt}}$ связей N—N изменяется в диапазоне от $1,611$ до $1,894 \text{ e/\AA}^3$ ($\nabla^2 \rho_{\text{CP}}^{\text{Alt}} = 11,700 \div 12,330 \text{ e/\AA}^5$) и зависит от длины связей N—N ($d_{\text{N—N}}$) по уравнению $\rho_{\text{CP}}^{\text{Alt}}(\text{N—N}) = 6,674 - 3,632 \cdot d_{\text{N—N}}$ ($R = 0,998$, $F = 5119$, $n = 18$).

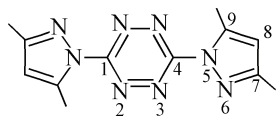


Рис. 3. Нумерация атомов в молекуле **1**

Т а б л и ц а 3

Длины ковалентных связей d (Å) в молекуле
3,6-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина в кристаллах 1—7

Параметр	1		2		3		4		5		6		7	
C1—N2	1,331	1,330	1,325	1,332	1,333	1,339	1,327	1,327	1,308					
N2—N3	1,324	1,327	1,326	1,338	1,321	1,323	1,325	1,322	1,318					
N3—C4	1,339	1,340	1,341	1,338	1,330	1,331	1,327	1,335	1,318					
C4—N5	1,396	1,393	1,385	1,381	1,393	1,392	1,391	1,387	1,382					
N5—N6	1,383	1,382	1,383	1,394	1,383	1,383	1,379	1,381	1,357					
N6—C7	1,319	1,317	1,319	1,324	1,313	1,317	1,318	1,317	1,311					
C7—C8	1,410	1,409	1,396	1,408	1,400	1,412	1,396	1,399	1,376					
C8—C9	1,359	1,356	1,353	1,357	1,345	1,353	1,357	1,357	1,343					
C9—N5	1,385	1,394	1,382	1,397	1,376	1,386	1,376	1,379	1,368					
Δ_j			0,005	0,006	0,006	0,004	0,005		0,018					

Примечание. В последней строке таблицы приводятся значения средних отклонений длин связей Δ_j , Å в гетеромолекулярных кристаллах 2—6 от соответствующих в гомомолекулярном кристалле 1

Т а б л и ц а 4

Величина электронной плотности в КТС $\rho_{\text{CP}}^{\text{Alt}}$, $e/\text{Å}^3$ на линии ковалентных связей
в молекуле 3,6-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина в кристаллах 1—7

Параметр	1		2		3		4		5		6		7	
C1—N2	1,612	1,612	1,633	1,610	1,606	1,585	1,627	1,627	1,694					
N2—N3	1,866	1,850	1,855	1,804	1,876	1,872	1,875	1,860	1,894					
N3—C4	1,588	1,581	1,578	1,588	1,616	1,611	1,600	1,625	1,658					
C4—N5	1,413	1,421	1,443	1,455	1,423	1,426	1,439	1,431	1,458					
N5—N6	1,651	1,652	1,650	1,611	1,654	1,649	1,661	1,664	1,749					
N6—C7	1,659	1,667	1,660	1,641	1,677	1,667	1,664	1,664	1,694					
C7—C8	1,245	1,246	1,278	1,247	1,269	1,241	1,271	1,280	1,336					
C8—C9	1,372	1,382	1,391	1,378	1,416	1,389	1,380	1,381	1,421					
C9—N5	1,453	1,422	1,463	1,418	1,479	1,451	1,468	1,481	1,510					

Т а б л и ц а 5

Величина лапласиана электронной плотности в КТС $\nabla^2 \rho_{\text{C}}^{\text{Alt}}$, $e/\text{Å}^5$ на линии ковалентных связей
в молекуле 3,6-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина в кристаллах 1—7

Параметр	1		2		3		4		5		6		7	
C1—N2	8,801	8,800	8,842	8,796	8,797	8,754	8,835	8,839	8,978					
N2—N3	12,252	12,219	12,233	12,115	12,280	12,267	12,279	12,147	12,330					
N3—C4	8,759	8,746	8,748	8,762	8,816	8,803	8,793	8,841	8,918					
C4—N5	8,429	8,446	8,503	8,522	8,458	8,458	8,496	8,481	8,561					
N5—N6	11,823	11,828	11,828	11,700	11,841	11,821	11,859	11,869	12,120					
N6—C7	8,905	8,917	8,912	8,866	8,943	8,915	8,921	8,922	9,002					
C7—C8	6,026	6,026	6,055	6,025	6,069	6,027	6,054	6,070	6,153					
C8—C9	6,126	6,128	6,150	6,128	6,174	6,143	6,142	6,149	6,197					
C9—N5	8,535	8,466	8,565	8,452	8,602	8,534	8,576	8,604	8,688					

Т а б л и ц а 6

Энергии граничных орбиталей (DFT B3LYP 6-31G(d,p)), эВ
компонентов исследуемых гетеромолекулярных комплексов

Энергия, эВ	ДМПТ	a	b	c	d	e	f
$E_{\text{ВЗМО}}$	-0,233	-0,293	-0,255	-0,199	-0,273	-0,242	-0,306
$E_{\text{НСМО}}$	-0,106	-0,024	-0,004	-0,003	-0,095	-0,044	-0,102

В самом широком диапазоне в молекуле ДМПТ (**1**—**7**) изменяются длины связей C—N (1,308 ÷ 1,397 Å). Минимальная длина (1,308 Å) наблюдается для связи C(6)—N(4) тетразинового кольца в комплексе **7** (см. рис. 1, *e*), максимальную длину имеет связь C(3)—N(3) пиразолильного заместителя тетразина в комплексе **3** (см. рис. 1, *b*). Электронная плотность в КТС изменяется в диапазоне $\rho_{\text{CP}}^{\text{Alt}}(\text{C—N}) = 1,413 \div 1,694 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ($\nabla^2 \rho_{\text{CP}}^{\text{Alt}} = 8,429 \div 9,002 \text{ e}/\text{\AA}^5$) и зависит от длины связей C—N ($d_{\text{C—N}}$) по уравнению $\rho_{\text{CP}}^{\text{Alt}}(\text{C—N}) = 5,766 - 3,117 \cdot d_{\text{C—N}}$ ($R = 0,996$, $F = 5870$, $n = 45$).

Таким образом, максимальные деформации по отношению к исходной структуре **1** молекула ДМПТ испытывает при образовании комплекса с 3-нитро-5-трифторметил-1,2,4-триазолом, а именно, укорочение связей. Так, если в совместных кристаллах **2**—**6** среднее отклонение длины связи Δ_j ($\Delta_j = \sum_{i=1}^n (|d_i^1 - d_i^j|) / n$, где d_i^1 — средняя длина i -ой связи в молекуле ДМПТ в кристалле **1**; d_i^j — длина i -й связи в молекуле ДМПТ в j -м совместном кристалле ($j = 2$ — 7 , для кристалла **6** использовали среднее значение длины связи); n — число ковалентных связей в молекуле ДМПТ) в молекуле ДМПТ (см. табл. 3) от соответствующей величины в кристалле **1** не превышает 0,006 Å, то длины связей в кристалле **7** стабильно короче в среднем на 0,018 Å. Проведенный квантово-химический анализ энергий граничных орбиталей компонентов комплексов (табл. 6) показал, что энергия низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) азота **f** минимальна среди реагентов **a**—**f**, что говорит о его выраженных электроакцепторных свойствах, и сопоставима по величине с энергией НСМО в молекуле ДМПТ. Высшая свободная молекулярная орбиталь (ВЗМО) азота **f** располагается гораздо ниже ВЗМО молекулы ДМПТ и других реагентов, что говорит о его слабых электронодонорных свойствах. Такое положение граничных орбиталей могло бы объяснить наблюдаемое влияние азота **f** на длины связей в молекуле ДМПТ. Однако схожее расположение граничных орбиталей наблюдается и в азоле **d** (комплекс **5**), комплексообразование с которым не вызывает подобных изменений в молекуле тетразина **1**. Вероятная причина такого различного влияния азотов **d** и **f** со схожими донорно-акцепторными свойствами на геометрию молекулы ДМПТ заключается в "противоположном" распределении ВЗМО и НСМО на донорной NH-группе данных реагентов. Так, аминогруппа в 3-нитро-5-трифторметил-1,2,4-триазоле обладает высокой плотностью НСМО (см. рис. 4, *a*) и малой плотностью ВЗМО (см. рис. 4, *b*), тогда как в азоле **d** наблюдается обратная ситуация: распределение НСМО на NH-группе практически отсутствует (см. рис. 4, *b*), тогда как плотность ВЗМО высока (см. рис. 4, *c*). Такое распределение граничных орбиталей должно приводить к тому, что в процессе комплексообразования с ДМПТ может участвовать только низколежащая НСМО реагента **f**, что делает его электроакцептором компонентом комплекса. Это приводит к "стягиванию" электронной плотности с молекулы ДМПТ, в результате чего электронная плотность на ковалентных связях в последней понижается и они укорачиваются. Азол же **d** вследствие низкой плотности НСМО на аминогруппе не проявляет подобных свойств. Остальные реагенты **a**—**c** и **e** характеризуются равномерным распределением ВЗМО и НСМО по всей ароматической системе гетероцикла, в том числе и аминогруппе (распределение показано на примере азота **c**, рис. 4, *d* и *e*). Однако из-за отсутствия у них выраженных электроакцепторных свойств по отношению к молекуле ДМПТ (см. табл. 6) они не способны вызывать по-

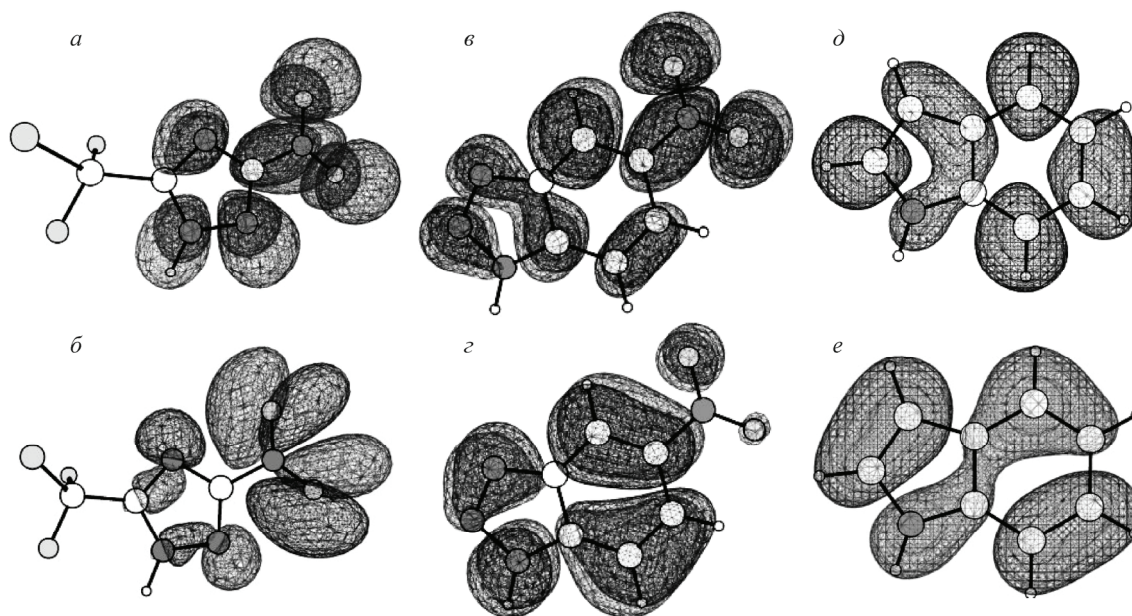


Рис. 4. Изоповерхности: НСМО азола **f** (а); ВЗМО азола **f** (б); НСМО азола **d** (в); ВЗМО азола **d** (г); НСМО азола **c** (д); ВЗМО азола **c** (е).
Поверхности имеют граничное значение $\pm 0,02$ ат. ед.

добного эффекта. Таким образом, влияние азота на геометрию молекулы ДМПТ при комплексообразовании определяется как соотношением энергий граничных орбиталей, так и распределением последних по атомам ароматической системы производных азота.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, совместная кристаллизация 3,6-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина с производными азолов (**a—f**) приводит к образованию слоистых структур и уплотнению молекулы ДМПТ. С изменением структуры азола (**a—f**) происходят ожидаемые изменения в молекулярных укладках комплексов (стерические искажения, образование дополнительных межмолекулярных водородных связей и т.п.), тем не менее во всех исследуемых гетеромолекулярных кристаллах обязательно присутствует межмолекулярная водородная связь NH-группы азола с фрагментом N—C—N—N ДМПТ, чем объясняется состав исследуемых комплексов и что позволяет рассматривать данные взаимодействия как структуроопределяющие.

По отношению к исходной структуре **1** максимальные деформации (укорачивание связей) молекулы ДМПТ наблюдаются в совместном кристалле **7**. Такое влияние 3-нитро-5-трифторметил-1,2,4-триазола на геометрические характеристики ковалентных связей в молекуле тетразина может быть объяснено соотношением энергий граничных орбиталей компонентов комплекса и их распределением на аминогруппе азола. Так, ДМПТ и азол **f** обладают соизмеримыми электроноакцепторными свойствами, определяемыми энергиями НСМО, однако, в отличие от всех остальных реагентов, аминогруппа азола **f** характеризуется практически полным отсутствием распределения ВЗМО, тогда как плотность НСМО на ней высока. Это приводит к тому, что при комплексообразовании реагент **f** выступает в качестве акцептора, "стягивая" электронную плотность с молекулы ДМПТ, что приводит к уменьшению в ней длин ковалентных связей. Реагент **d**, обладающий схожими с азолом **f** донорно-акцепторными свойствами, характеризуется отсутствием плотности НСМО на аминогруппе, поэтому подобного эффекта не вызывает. Компоненты комплексов **a—c** и **e** характеризуются высоколежащими НСМО и не могут проявлять акцепторных свойств по отношению к молекуле ДМПТ. Таким образом, донорно-

акцепторные свойства компонентов комплексов определяются как соотношением энергий граничных орбиталей последних, так и распределением НСМО и ВЗМО по ароматическому ядру производных азола.

Работа выполнена при поддержке программ УрО РАН, проекты № 09-Т-3-1024, 09-П-3-2001, 09-И-3-2004, гранта президента РФ для ведущих научных школ НШ-65261.2010.3, а также суперкомпьютерной Программы СКИФ-ГРИД.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русинов Г.Л., Латош Н.И., Ганебных И.Н. и др. // Журн. орган. химии. – 2006. – **42**, № 5. – С. 772.
2. Bader R.F.W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. – USA, Oxford University Press, 1994.
3. CrysAlis CCD, Version 1.171.29.9, release 23-03-2006. – Oxford Diffraction Ltd., 2006.
4. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**. – P. 112.
5. Patra S., Sarkar B., Ghuman S. et al. // *J. Inorg. Chem.* – 2004. – **19**, N 43. – P. 6108.
6. Potemkin V.A., Grishina M.A. // *J. Comput. Aided Mol. Des.* – 2008. – **22**, N 6-7. – P. 489.
7. Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* – 2006. – **39**, N 3. – P. 453.
8. Biegler-Konig F., Schonbohm J., Bayles D. // *J. Comp. Chem.* – 2001. – **22**, N 5. – P. 545.
9. Biegler-Konig F., Schonbohm J. // *J. Comp. Chem.* – 2002. – **23**, N 15. – P. 1489.
10. Schmidt M.W., Baldrige K.K. et al. // *J. Comp. Chem.* – 1993. – **14**, N 11. – P. 1347.
11. Zurko G.A., Zurko D.A. ChemCraft, version 1.6 (build 365): <http://www.chemcraftprog.com>.