

УДК 548.737:547.1:547.89

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА 1-ГЕРМАТРАНОЛА, 1,1-КВАЗИГЕРМАТРАНДИОЛА И 1,1,1-ГИПОГЕРМАТРАНТРИОЛА $(\text{HO})_{4-n}\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{NR}_{3-n}$ ($\text{R} = \text{H, Me; } n = 1-3$)**И.С. Игнатъев¹, М.Г. Воронков^{2,3}, Т.А. Кочина², Г.С. Самохин², В.В. Беляева³, С.Я. Хайкин⁴**¹Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург

E-mail: t-kochina@mail.ru

³Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН⁴Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Статья поступила 11 апреля 2013 г.

Получены ИК спектры 1-герматранола, 1,1-квазигерматрандиола и 1,1,1-гипогерматрантриола общей формулы $(\text{HO})_{4-n}\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{NR}_{3-n}$ ($n = 1-3$). В приближении функционала плотности B3LYP/ aug-cc-pVDZ рассчитаны равновесные структуры и колебательные спектры этих соединений, а также водородносвязанных димеров. На основании расчетов проведено отнесение полос в ИК спектрах 1-герматранола, 1,1-квазигерматрандиола и 1,1,1-гипогерматрантриола. Существование димеров проявляется в ИК спектрах в виде отсутствия полос в частотных областях, характерных для деформационных колебаний групп Ge—OH и присутствия полос в диапазоне колебаний водородносвязанных герматранильных групп.

Ключевые слова: 1-герматранол, 1,1-квазигерматрандиол, 1,1,1-гипогерматрантриол, молекулярная структура, колебательные спектры.

Внутрикомплексные соединения пентакоординированного германия с общей формулой $\text{X}_{4-n}\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{NR}_{3-n}$ ($\text{R} = \text{H, Alk; } n = 1-3$) названы нами герматранами ($n = 3$ [1]), квазигерматранами ($n = 2$ [2]) и гипогерматранами ($n = 1$ [2]). Они обладают как и изоструктурные соединения пентакоординированного кремния $\text{X}_{4-n}\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{NR}_{3-n}$ [3] специфической биологической активностью [4, 5]. Однако в отличие от последних эти свойства мало изучены [4, 5]. По данным рентгеновской дифракции кристаллическая структура 1-герматранола ($\text{X} = \text{OH, } n = 3$) **I** сформирована из водородносвязанных димеров $[\text{HOGe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]_2$, в которых протон гидроксильной группы одной молекулы связан с эндоциклическим атомом кислорода соседней молекулы [6]. Структура кристалла 1,1-квазигерматрандиола ($\text{X} = \text{OH, } n = 2$) **II** также состоит из димеров [7]. Однако водородное связывание между мономерными молекулами является иным: в него вовлечены только гидроксильные группы, одни из которых являются донорами протонов, а другие — акцепторами. Протоны групп HO, являющихся акцепторами, а также протоны групп NH образуют более слабые водородные связи, сшивающие димеры в трехмерную сетку. Структура кристаллов 1,1,1-гипогерматрантриола ($\text{X} = \text{HO, } n = 1$) **III** до сих пор не установлена.

Одним из основных методов идентификации атранов, информирующих об их строении, является ИК спектроскопия. Надежное отнесение полос в ИК спектрах этих соединений — трудная, но вполне разрешимая задача. Нами изучены ИК спектры гидроксилсодержащих соединений пентакоординированного германия **I, II** и **III**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры поглощения получены на спектрометре Varian 3100 FT-IR (таблетки с KBr и вазелиновое масло) и Tensor 27 фирмы Bruker (в технике Split mull [8]). 1-Герматранол, 1,1-квазигерматрандиол и 1,1,1-гипогерматрантриол были синтезированы взаимодействием GeO_2 с соответствующими 2-гидроксиэтиламинами $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_{3-n}\text{NH}_n$ ($n = 0-2$) в водной среде в отсутствие катализатора [2]. Отнесение полос поглощения в спектрах и оптимизацию геометрии молекул соединений **I**, **II**, **III** осуществляли с помощью расчета их колебательных спектров методом B3LYP с использованием базисных наборов гауссовых функций aug-cc-pVDZ в том виде, в котором они включены в комплекс программ Гауссиан-09.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При сопоставлении частот колебаний внутрикомплексных соединений пентакоординированного германия **I**, **II**, **III**, рассчитанных квантово-химическими методами и полученных экспериментально, наблюдается существенное расхождение в значениях частот колебаний трансаннулярных связей $\text{N} \rightarrow \text{Ge}$. Это вызвано тем, что значения длин координационной связи $\text{N} \rightarrow \text{Ge}$ в этих молекулах в газообразном (изолированные молекулы) и кристаллическом состоянии значительно различаются. Как и ранее [9], при расчетах это расхождение компенсировалось масштабированием квантово-химических силовых полей с помощью программы MOLVIB [10]. Кроме того, спектры кристаллических соединений **I**, **II**, **III**, структура которых построена из водородосвязанных димеров, не могут быть адекватно описаны в модели изолированных молекул. Это заставило нас выполнить расчет равновесных геометрий и колебательных частот моделей centrosymmetric димеров.

Равновесная структура 1-герматранола **I** отражается рис. 1. Рассчитанные геометрические параметры этой структуры сравниваются с экспериментальными параметрами и показаны в табл. 1.

В структуре **I** аксиальная связь $\text{Ge}-\text{OH}$ в согласии с экспериментальными данными является самой короткой из четырех связей $\text{Ge}-\text{O}$. Теоретическая длина связи $\text{Ge}-\text{OH}$ в димере, полученная нами с использованием метода B3LYP, значительно лучше согласуется с экспериментальным значением, чем в более раннем расчете [11]. Хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных для экзоциклической связи отличается от 1-галогенгерматранов $\text{XGe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ с $\text{X} = \text{F}$ (**IV**), Cl (**V**), где экспериментальная длина связей $\text{Ge}-\text{X}$ в кристаллах существенно короче теоретической [11]. Тем не менее теоретическая длина связи $\text{N} \rightarrow \text{Ge}$ в молекуле **I**, как и в случае галогенгерматранов с $\text{X} = \text{F}$ и Cl , примерно на $0,2 \text{ \AA}$ длиннее, чем эта связь в кристаллических герматранах с $\text{X} = \text{F}$ и Cl . Чтобы учесть этот эффект, мы использовали масштабированное теоретическое силовое поле на основании масштабирующих множителей, полученных ранее для $\text{FGe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ [9].

Еще одна связь значительно изменяет свою длину при переходе от мономера к димеру. Это связь GeO_2 , кислород которой выступает в качестве акцептора протона. Образование водород-

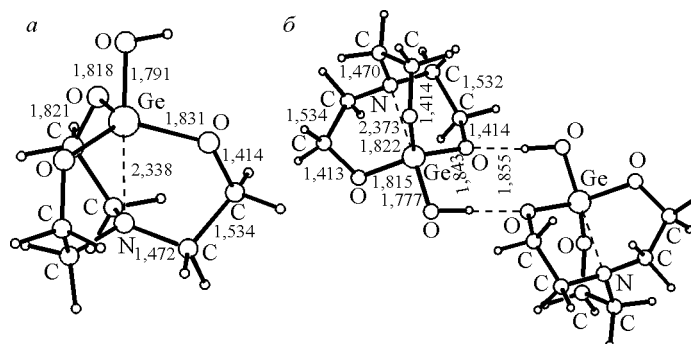


Рис. 1. Равновесная структура мономера (а) и димера (б) 1-герматранола **I**

Т а б л и ц а 1

Геометрические параметры (Å, град.) 1-герматранола $\text{HOGe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ (I)

Параметр ^a	Эксперимент [11]	Расчет		
		M05-2x/6-11+G(d,p) Димер [11]	V3LYP/aug-cc-pVDZ	
			Мономер	Димер
Ge—O(H)	1,779 (3)	1,757	1,791	1,777
Ge—O1	1,797 (3)	1,787	1,821	1,822
Ge—O2	1,806 (3)	1,811	1,831	1,843
Ge—O3	1,787 (3)	1,793	1,818	1,815
O—C, ср	1,425(5)		1,414	1,415
C—C, ср	1,529(3)		1,534	1,534
N—C, ср	1,478(2)		1,472	1,471
Ge...N	2,142 (3)	2,381	2,338	2,373
NGe(1)O(4)	178,8(1)		178,8	177,7

^a Нумерация атомов кислорода из [10], кроме O(H) = O4.

ных связей отражается и в изменении теоретического колебательного спектра при переходе от мономера к димеру. Так, деформационное колебание связи GeOH увеличивает свою частоту при переходе от мономера к димеру от 958 до 1133 см^{-1} , а второе деформационное (торсионное) колебание — от 72 до 638 см^{-1} . Этим колебаниям димера могут быть отнесены ИК полосы у 1102 и 636 см^{-1} , указанные табл. 2.

В табл. 2 кроме экспериментальных и теоретических спектров мономера и димера 1-герматранола I в области колебаний каркаса (не включены валентные и деформационные колебания групп CH_2) представлен также и теоретический масштабированный спектр 1-фторгерматрана (IV). Частоты колебаний скелета молекулы I близки к соответствующим частотам в спектре IV. Лишь вследствие отсутствия оси симметрии в молекуле I частоты этих колебаний расщеплены, а в спектре IV вырождены. Использование масштабирующих множителей позволило отнести к колебанию связи $\text{N} \rightarrow \text{Ge}$ полосу в ИК спектре I при 242 см^{-1} .

На рис. 2 сопоставлены равновесные структуры мономерной молекулы 1,1-квазигерматрандиола (a) и его димера (б). Сравнение экспериментальных и теоретических геометрических параметров мономера и димера (табл. 3) показывает, что длины связи Ge—O1 в мономере и димере существенно различаются.

В мономере II эта связь не является самой короткой из связей Ge—O. Ее участие в межмолекулярной водородной связи как донора протона приводит к значительному уменьшению ее

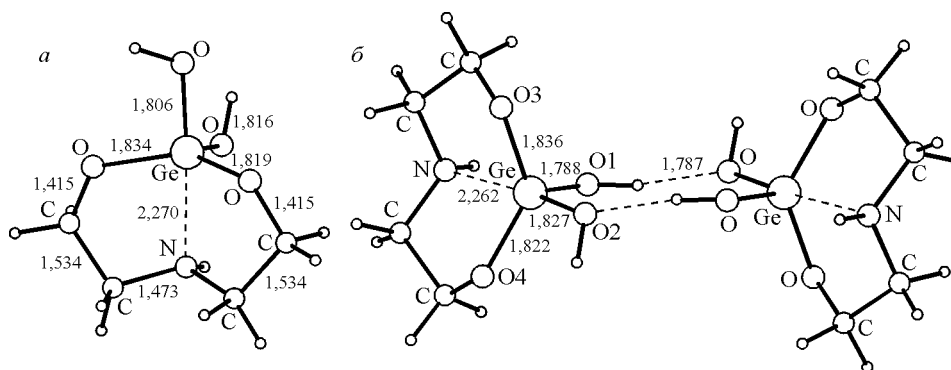


Рис. 2. Равновесная структура мономера (a) и димера (б) 1,1-квазигерматрандиола II

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные и теоретические спектры 1-герматранола $\text{HOGe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N I}$ в сравнении с молекулой $\text{FGe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N IV}$ (частоты в см^{-1} , ИК интенсивности (в скобках) в $\text{км}\cdot\text{моль}^{-1}$)

ИК	ν (немасштаб.)		Отнесение	ν (масштаб.) ^b	1F-герматран	
	Мономер	Димер ^a			ν (масштаб) ^b	симм.
1102 с		1133(289)	δ GeOH (димер)			
	1129(135)	1122(152)	ν OC	1098	1097	A
1065 ср	1102(76)	1101(159)	ν OC	1062	1057	E
	1101(72)	1095(133)	ν OC	1062		
	1086(22)	1086(58)	ρ CH ₂	1075		
1042 ср	1065(10)	1066(23)	ν_{as} NC ₃	1043	1039	E
	1063(9)	1064(17)	ν_{as} NC ₃	1042		
1028 ср	1025(60)	1025(23)	ν CC	1018	1019	A
	958(116)		δ GeOH (мономер)	972		
935 ср	932(15)	933(34)	ν CC	926	925	E
	931(17)	932(31)	ν CC	925		
906 ср	898(38)	898(99)	ρ CH ₂	897	898	A
	875(4)	877(3)	ρ CH ₂	865	864	E
	875(2)	877(4)	ρ CH ₂	863		
735 ср	754(0)	756(2)	ν_{s} NC ₃	748	750	A
678 с	686(150)	715(272)	ν GeO(H)	690		
636 с		638(235)	τ GeOH (димер)			
	587(26)	619(197)	ν_{as} GeO ₃	654	670	E
	581(37)	600(22)	ν_{as} GeO ₃	642		
613 с	621(92)	587(17)	δ NCC	610	601	E
	613(74)	582(82)	δ NCC	600		
594 ср	588(29)	571(133)		597	587	A
569 ср	538(7)	539(7)	ν_{s} GeO ₃	559	551	A
421 сл	427(1)	425(2)	δ_{s} NC ₃ (ν Ge...N)	454	451	A
	421(2)	422(1)	δ_{as} NC ₃	418	418	E
	418(1)	419(2)	δ_{as} NC ₃	415		
332 пл	317(14)	318(19)	δ GeOC	317	315	E
320 пл	313(7)	313(12)	δ GeOC	314		
310 сл	294(0)	297(0)	δ GeO ₄	305	313	A
276 ср	257(14)	276(27)	δ OCC	290	287	E
260 ср	254(20)	258(34)	δ OCC	280		
242 ср	212(28)	200(94)	ν Ge...N	250	271	A
	210(20)	235(17)	δ GeO ₄	223	216	E
182 пл	203(2)	208(5)	δ GeO ₄	214		
168 ср	168(32)	156(7)	ρ GeO ₄	168	144	E
	143(3)	143(3)	ρ GeO ₄	147		
	92(4)	97(12)	δ GeOC	105	111	A
	72(25)		τ GeOH (мономер)	74		

^a Представлены только A_u колебания centrosymmetric димера, частоты шести межмономерных колебаний димера с частотами ниже 75 см^{-1} не показаны.

^b Масштабирующие множители перенесены из работы [9].

Т а б л и ц а 3

Геометрические параметры (Å, град.) 1,1-квазигерматрандиола II

Параметр ^a	Эксперимент ^b	MP2 6-311++G(d,p) ^b Мономер	B3LYP/aug-cc-pVDZ	
			Мономер	Димер
Ge—O1	1,774	1,805	1,816	1,788
Ge—O2	1,799	1,799	1,806	1,827
Ge—O3	1,797	1,823	1,834	1,836
Ge—O4	1,804	1,813	1,819	1,822
Ge...N	2,1246	2,207	2,270	2,262
O—C <i>ср</i>	1,425	1,413	1,415	1,415
C—C <i>ср</i>	1,520	1,528	1,534	1,535
N—C <i>ср</i>	1,476	1,472	1,473	1,472

^a Нумерация атомов на рис. 2.

^b [7].

длины. В результате она является самой короткой из связей Ge—O, что согласуется с экспериментальными данными в табл. 3.

Рассчитанная частота деформационного колебания аксиальной группы GeOH— δ GeOH_{ак} равна 960 см⁻¹. Для димера это значение существенно выше — 1004 см⁻¹. Поэтому δ GeOH_{ак} в молекуле II можно отнести ИК полосу при 1011 см⁻¹. К деформационному колебанию экваториальной связи GeOH, входящей во фрагмент Ge—O₄, содержащий самую короткую экваториальную связь, кислород которой является акцептором протона (δ GeOH_{екв} с теоретической частотой 1146 см⁻¹), можно отнести ИК полосу средней интенсивности с частотой 1151 см⁻¹. Расчет указывает, что деформационным колебаниям — τ GeOH — можно отнести ИК полосы при 816 см⁻¹ (экваториальная группа) и 346 см⁻¹ (аксиальная). Эти колебания сильно смешаны с колебаниями скелета Ge(OCH₂CH₂)₂N.

Аналогично, теоретическая частота координационной связи Ge → N равна 403 см⁻¹ (407 см⁻¹ в димере). Масштабирование силовых приводит к частоте этого колебания 458 см⁻¹. Эта величина позволяет отнести к этому колебанию ИК полосу с частотой 458 см⁻¹.

Структура 1,1,1-гипогерматрантриола III пока не установлена. Анализ колебательных спектров этого соединения позволяет сделать заключение о его строении. Равновесная геометрия изолированной молекулы III приведена на рис. 3, а. В ней содержатся 3 связи Ge—OH, одна из которых (аксиальная) самая длинная из аксиальных связей Ge—OH в ряду соединений I,

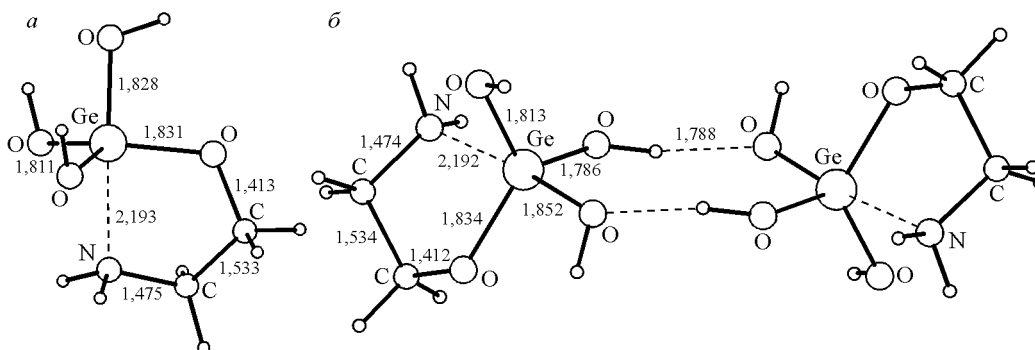


Рис. 3. Равновесная структура мономера (а) и димера (б) 1,1,1-гипогерматрантриола III

Т а б л и ц а 4

Экспериментальные и теоретические спектры 1,1,1-гипогерматрантриола III
(частоты в см^{-1} , ИК интенсивности (в скобках) в $\text{км} \cdot \text{моль}^{-1}$)

ИК	ν (немасштаб.)		Отнесение	ν (масштаб.) ^б
	Мономер	Димер ^а		
1145 сл		1158(171)	$\delta \text{GeO}_{\text{eq}}\text{H}$ (димер)	
1070 ср	1118(64)	1118(130)	νOC	1090
	1073(18)	1074(47)	νNC	1060
	1020(250)	992(372)	δGeOH свободн.	1026
1015 ср	1010(41)	1014(250)	δCNH	1013
	983(56)	980(14)	δCNH	999
	979(131)		$\delta \text{GeO}_{\text{eq}}\text{H}$ (мономер)	979
978 пл		972(384)	$\delta \text{GeO}_{\text{ax}}\text{H}$ (димер)	979
929 пл	926(135)		$\delta \text{GeO}_{\text{ax}}\text{H}$ (мономер)	926
889 пл	906(6)	906(13)	νCC	903
861 пл	875(3)	875(2)	ρCH_2	865
782 с		799(232)	$\tau \text{GeO}_{\text{eq}}\text{H}$ (димер)	
	689(138)	722(224)	$\nu \text{GeO}_{\text{eq}}(\text{H})$ (τNH_2)	737
	665(26)	671(94)	τNH_2 ($\nu \text{GeO}_{\text{eq}}(\text{H})$)	703
	650(102)	650(80)	$\nu \text{GeO}(\text{H})$ свободн.	689
587 ср	632(126)	608(279)	$\nu \text{GeO}_{\text{ax}}(\text{H})$	649
	594(14)	591(108)	$\nu \text{GeO}_{\text{eq}}(\text{C})$	622
560 пл	550(18)	550(51)	δNCC	536
	457(101)		$\tau \text{GeOH}_{\text{eq}}$ (мономер)	455
491 ср	440(76)	440(175)	τGeOH свободн.	440
453 пл	273(14)	257(36)	$\nu \text{Ge} \dots \text{N}$	474
358 сл	412(24)	413(90)	δGeOC ($\nu \text{Ge} \dots \text{N}$)	345
346 сл		333(50)	$\tau \text{GeO}_{\text{eq}}\text{H}$ (димер)	
317 сл		300(75)	$\tau \text{GeO}_{\text{ax}}\text{H}$ (димер)	
279 сл		289(62)	δGeO_4 (димер)	
	292(9)		$\tau \text{GeO}_{\text{eq}}\text{H}$ (мономер)	291
	275(16)	272(20)	δGeO_4	266
	252(44)		$\tau \text{GeO}_{\text{ax}}\text{H}$ (мономер)	254
247 сл	248(8)	243(9)	δGeO_4	237
	232(15)		δGeO_4 (мономер)	228
227 сл	212(28)	230(2)	τNH_2 ($\tau \text{GeO}_{\text{ax}}\text{H}$)	196
	153(4)	182(8)	ρGeO_4	153
	125(0)	140(11)	ρGeO_4	128
	71(1)	91(7)	δGeOC	67

^а Представлены только A_u колебания центросимметричного димера, частоты шести межмономерных колебаний димера с частотами ниже 75 см^{-1} не показаны.

^б Масштабирующие множители перенесены из работы [9].

II, III. В соответствии с этим координационная связь $N \rightarrow Ge$ самая короткая в соединении **III** в этом ряду ($2,338 > 2,270 > 2,193 \text{ \AA}$).

На поверхности потенциальной энергии димера $[(HO)_3GeOCH_2CH_2NH_2]_2$ найден лишь один минимум, соответствующий центросимметричному димеру, в котором аксиальные группы $GeOH$ являются акцепторами протонов, а экваториальные — их донорами. Кроме того, имеются "свободные" группы $GeOH$, не участвующие в водородных связях. Несомненно, что рассчитанная модель димера не является хорошим описанием структуры его кристалла, так как свободные гидроксильные группы могут образовывать сильные водородные связи между димерами. В сильных водородных связях могут также участвовать группы NH_2 .

Об этом свидетельствует и анализ колебательного спектра соединения **III**, в частности деформационных колебаний групп $GeOH$, указанных в табл. 4.

Как и в молекуле **II**, наивысшую частоту имеют колебания экваториальной группы, которая выступает в качестве донора протона. Теоретическая частота этого колебания увеличивается от 979 см^{-1} в мономере до 1158 см^{-1} в димере. Этому колебанию может быть приписана ИК полоса при 1145 см^{-1} . Деформационному колебанию аксиальной группы с теоретической частотой в димере, равной 1004 см^{-1} , может быть приписано плечо 978 см^{-1} полосы 1015 см^{-1} . По-видимому, значительно выше теоретических лежат экспериментальные частоты деформационных колебаний "свободных" (в модели димера) групп $GeOH$. Возникают проблемы с описанием частот колебаний в области $700\text{--}450 \text{ см}^{-1}$. В этой области присутствует лишь одна интенсивная ИК полоса при 491 см^{-1} с плечами $587, 560$ и 453 см^{-1} . Теория предсказывает присутствие семи колебаний в этой области. Три из них (колебания νGeO_{ax} (H), νGeO_{eq} (C) и δNCC) могут быть приписаны полосам 587 и 560 см^{-1} . Основную полосу 491 см^{-1} следует приписать торсионному колебанию "свободных" групп $GeOH$ ввиду высокой расчетной величины ее ИК интенсивности. Из трех оставшихся два колебания имеют большой вклад деформационных координат групп NH_2 , для которых в димерной модели не учитываются их водородные связи.

В теоретическом спектре (немасштабированном) мономера имеются два колебания со значительным вкладом координационной связи $N \rightarrow Ge$ с частотами 273 и 412 см^{-1} . Масштабирование теоретического силового поля увеличивает частоты этих колебаний до 345 и 474 см^{-1} . При этом наибольший вклад трансаннулярной координаты в колебании с частотой 474 см^{-1} . Этим колебаниям могут быть отнесены ИК полосы 358 и 453 см^{-1} . Таким образом, к колебаниям с наибольшим вкладом координаты растяжения связи $N \rightarrow Ge$ в соединениях **I, II, III** могут быть соответственно отнесены ИК полосы при $242, 458$ и 453 см^{-1} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балткяйс Я.Я., Воронков М.Г., Зелчан Г.И. // Изв. АН Латв. ССР. – 1964. – № 2. – С. 102 – 106.
2. Воронков М.Г., Самохин Г.С., Вражнов Д.В., Кочина Т.А. // Изв. АН. – 2012. – № 5. – С. 987 – 993.
3. Воронков М.Г., Барышок В.П. Силатраны в медицине и сельском хозяйстве. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005.
4. Lukevics E., Ignatovich L. The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds. – N.Y.: Wiley, 2002. – V.2. – P. 1653 – 1683.
5. Гарабаджису А.В., Воронков М.Г., Няникова Г.Г., Самахин Г.С., Вражнов Д.В., Кочина Т.А. // Докл. АН. – 2011. – **439**, № 6. – С. 838 – 840.
6. Воронков М.Г., Корлюков А.А., Зельбст Э.А., Князев С.П., Васильев И.М., Чернышев Е.А., Антипин М.Ю. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 4. – С. 747 – 752.
7. Воронков М.Г., Корлюков А.А., Хамитова Д.Р., Бузин М.И., Самохин Г.С., Кочина Т.А. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 2. – С. 306 – 312.
8. Smith B.C. Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy. 2-nd ed. – CRC Press, 2001. – P. 97.
9. Ignatyev I.S., Sundius T. // Spectrochim. Acta A. – 2012. – **95**. – P. 37 – 45.
10. Sundius T. // J. Mol. Struct. – 1990. – **218**. – P. 321 – 326.
11. Voronkov M.G., Korlyukov A.A., Zelbs E.A., Knyazev S.P., Vasilyev I.M., Chernyshev E.A., Antipin M.Yu. // J. Struct. Chem. – 2010. – **51**. – P. 719 – 724.