

**ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**На правах рукописи**

**УДК 539.196+541.65**

**Ходиев Масрур Хомидходжаевич**

**ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ  
Н-КОМПЛЕКСОВ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИАЗОЛА**

Специальность: 1.3.8.-физика конденсированного состояния

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени кандидата  
физико-математических наук

**Научные руководители:** **Муллоев Нурулло Урунбоевич** - доктор физико-математических наук, доцент, зав. кафедрой оптики и спектроскопии Таджикского национального университета  
**Лаврик Николай Львович** - доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института химической кинетики и горения им. В.В.Воеводского СО РАН.

Душанбе – 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА I. СТРОЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА РОДСТВЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОЛЬНОГО РЯДА.....	15
1.1. Общие положения об образовании водородной связи.....	15
1.2. Электронное строение и физико-химические свойства гетероциклических соединений.....	17
1.3. Квантово-химические методы расчета колебательных спектров гетероциклических соединений.....	22
1.4. Строение и спектроскопические свойства гетероциклических соединений в конденсированном состоянии.....	28
1.5. Заключение по главе I.....	36
ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА .....	38
2.1. Исследуемые объекты и методика их приготовления.....	39
2.2. Методика регистрации и обработка ИК-спектров поглощения.....	40
2.3. Определение молекулярной структуры и расчет ИК-спектров методом квантовой химии .....	41
2.4. Заключение к главе II.....	42
ГЛАВА III. ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИАЗОЛА НА ИХ СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПО ДАНЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ .....	43
3.1. Определение структуры и расчет колебательных спектров производных триазола методом квантовой химии (газовая фаза).....	43
3.1.1. Экспериментальные и расчётные ИК-спектры 1,2,4-триазола.....	44
3.1.2. Экспериментальные и расчётные ИК-спектры 1,2,3-бензотриазола..	48
3.2. Влияние изменения электронной и геометрической структуры производных триазола на их спектральные свойства (жидкая фаза) .....	52
3.3. Влияние изменения электронной и геометрической структур на спектральные свойства производных триазола (твёрдая фаза).....	54

3.4. Экспериментальные и вычисленные частоты максимумов полос поглощения ИК-спектров производных триазола.....	59
3.5. Заключение к главе III.....	61
ГЛАВА IV. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИАЗОЛОВ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ИХ СТРУКТУРЫ.....	
4.1. Влияние электронного и геометрического строения производных триазолов на их протонодонорную способность .....	63
4.2. Определение протоноакцепторных активных центров производных триазола при образовании Н-комплексов методами ИК-спектроскопии и квантовой химии .....	65
4.3. Исследование комплексообразования 1,2,3-бензотриазола с протоноакцепторными молекулами .....	73
4.4. Заключение к главе IV .....	86
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.....	87
Список литературы .....	89

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Практическое использование сложных молекулярных систем в конденсированном состоянии в различных областях науки и практики в значительной степени зависит от их протонодонорных и протоноакцепторных свойств. Эти свойства во многом определяют их реакционную способность, которая определяется молекулярной структурой вещества, наличием или отсутствием специфических функциональных группировок, их пространственной локализации.

Одним из видов проявления донорно-акцепторного взаимодействия является водородная связь (Н-связь), которая образуется между молекулами донорами протона и молекулами акцепторами протона. Эффективность такого взаимодействия зависит от исходной геометрической структуры и распределения электронной плотности взаимодействующих субъектов [1,2].

Образование комплексов различного состава и строения посредством Н-связей во многом определяет многочисленные физико-химические свойства веществ в конденсированном состоянии. Водородная связь играет важную роль для структуры и функционирования биомолекул, а также во многих медико-биологических и химико-технологических процессах, что определяет большой интерес к изучению её свойств для широкого использования на практике [3].

Среди веществ, способных к образованию Н-связей, особое место занимают гетероциклические соединения, которые в последнее время находят все большее практическое применение. Особо следует выделить фармакологию, по запросам которой синтезируется много новых эффективных лекарственных препаратов. В этой связи большой научный и практический интерес представляет исследование протонодонорных и протоноакцепторных свойств замещённых триазолов [4]. Присутствие гетероатома в кольце гетероциклических соединений определяет многие особенности межмолекулярного взаимодействия в этих соединениях.

Отличительной особенностью гетероциклических соединений является их способность проявлять как протонодонорные, так протоноакцепторные способности. Благодаря этому свойству гетероциклические соединения, связываясь водородной связью с протонодонорными или протоноакцепторными молекулами, могут образовывать с ними донорно-акцепторные или Н-комплексы, выступая в роли либо донора, либо акцептора протона [3].

Среди гетероциклических соединений в последнее время вызывают особый интерес молекулы класса триазолов. Этот интерес связан с тем, что производные триазола обладают высокой биологической активностью [5-7]. В связи с этим поиск новых перспективных лекарственных и пестицидных препаратов на основе производных этого класса веществ представляется очень актуальным.

Работа над поиском новых препаратов на основе триазолов включает в себя изучение их физико-химических свойств. В частности, к таким свойствам относится способность этих молекул образовывать Н-комплексы. Именно эффективность образования Н-комплексов определяет их реакционную способность, а следовательно биологическую активность. В этой связи большой научный и практический интерес представляет изучение протонодонорных и протоноакцепторных возможностей замещённых триазолов, т.е. изучение свойств межмолекулярных Н-связей этих гетероциклических соединений.

ИК-спектроскопия является наиболее адекватным и надёжно апробированным физико-химическим методом изучения свойств Н-связи. Этот метод представляет собой один из самых распространённых методов изучения структуры органических соединений, процессов ассоциации молекул и их способности образовывать водородные связи [4]. С помощью ИК-спектроскопии быстро и надёжно идентифицируются разнообразные функциональные группы, закономерности внутри- и межмолекулярного взаимодействия, и, в частности, образование водородных связей [8]. В связи

с этим изучение способности гетероциклических соединений образовывать водородные связи методом ИК-спектроскопии безусловно является надёжным способом, поскольку в ИК-спектрах поглощения проявляются колебания отдельных групп и связей молекул, а также изменение параметров колебаний под действием внешних факторов [8].

В последнее время при анализе и интерпретации экспериментальных данных по ИК-спектроскопии стали широко применяться квантово-химические расчёты колебательных спектров. Совместное использование методов ИК-спектроскопии и квантово-химических расчётов позволяет более глубоко понять природу колебаний отдельных функциональных групп в сложных молекулярных системах и, в частности, их динамику при образовании Н-связей. Таким образом, квантово-химические расчёты являются важнейшим дополнением к классическому методу интерпретации экспериментальных данных по ИК-спектроскопии [9,10].

До настоящего времени в литературе нет каких-либо систематических сведений по протонодонорным и протоноакцепторным свойствам производных триазола. Между тем такие исследования являются очень актуальными и могут способствовать более глубокому пониманию механизмов образования водородных комплексов в этих соединениях.

**Степень разработанности темы исследования.** В литературе отсутствует описание систематических исследований изменения протонодонорной и протоноакцепторной способности гетероциклических соединений производных триазолов в зависимости от природы введенных в молекулярный цикл новых структурных фрагментов. Например, в частности, имеется информация, в которой содержатся только данные о спектральных характеристиках некоторых из производных триазолов, а для 3-метил-1,2,4-триазол-5-тиола, 1,2,4-триазол-5-тиола, такие данные вообще отсутствуют. В опубликованных работах не проводился сравнительный анализ их спектроскопических и донорно-акцепторных свойств. Кроме того в литературе отсутствуют данные о зависимости изменения спектральных и донорно-акцепторных свойств при

введении в цикл или присоединении к нему «новых» структурных фрагментов относительно исходных соединений, и, соответственно, отсутствует объяснение природы возможного изменения этих свойств под действием внутри- и межмолекулярных факторов. Также в литературе не имелось сведений о решении таких вопросов как:

- влияние изменения электронной и геометрической структуры на спектральные свойства производных триазола в твердой и жидкой фазах;

- влияние электронного и геометрического строения производных триазолов на их протонодонорную способность;

- определение активного протонаакцепторного центра в производных триазола при образовании Н-комплекса;

- изучение природы образования Н-комплексов 1,2,3-бензотриазола с протонаакцепторными молекулами. Выявление электростатического и ковалентного вкладов в образование Н-комплексов, поскольку систематическая информация о механизме межмолекулярного взаимодействия типа Н-связи для молекул азольного ряда отсутствует. Наконец, общим моментом в неполной разработке указанной темы диссертации является не систематическое применение квантово-химических расчётов, которые в настоящее время являются современным инструментом изучения природы образования Н-комплексов.

**Объект исследования.** Объектом исследования являются пятичленные гетероциклические соединения азольного ряда 1,2,4-триазол, 1,2,3-бензотриазол, 3-метил-1,2,4-триазол-5-тиол, 1,2,4-триазол-5-тиол.

**Цель диссертационной работы.** Основной целью настоящей работы было изучение зависимости донорно-акцепторных свойств гетероциклических соединений (на примере ряда азолов) при введении в цикл или присоединении к нему «новых» структурных фрагментов относительно исходных соединений и выявление электростатического и ковалентного вкладов в образование Н-комплексов. Для успешного решения

поставленных задач было необходимо использовать как экспериментальные методы ИК спектроскопии, так и расчётные методы квантовой химии.

**Задачи исследования.** Для достижения поставленной цели были сформулированы нижеследующие задачи:

**-установление** спектроскопических характеристик производных триазолов в ассоциированном состоянии при изменении их электронной и геометрической структуры путем введения заместителей в азольные кольца;

**-исследование** процессов самоассоциации и образования Н-комплексов на основе межмолекулярных водородных связей между производными триазолов;

**-проведение** квантово-химических расчётов геометрических параметров молекулярной структуры (длин связей, величин валентных и двухгранных углов) и колебательных спектров производных триазолов для интерпретации экспериментальных ИК-спектров;

**-исследование** влияния заместителей разной природы в молекулярных циклах производных триазолов на их донорно-акцепторные свойства по полосам поглощения N-H-групп;

**-проведение** сравнительного анализа донорной и акцепторной способностей гетероциклических соединений различных производных триазолов по данным ИК-спектроскопии.

**-разработка** методики определения электростатического и ковалентного вкладов при образовании Н-комплексов.

**-выявлены** вклады электростатической и ковалентной составляющих

**Научная новизна работы** заключается в том, что впервые:

**-установлено** низкочастотное смещение полосы поглощения N-H-групп при введении в пиррольный цикл производных триазолов различных структурных элементов, в результате которого происходит изменение их донорно-акцепторных способностей;

**-показано**, что изменения спектральных свойств N-H-групп связаны с изменением электронной плотности групп, образующих N-связь;

**-предложен** механизм, объясняющий изменение донорно-акцепторных свойств родственных гетероциклических соединений производных триазолов при введении в молекулярный цикл новых структурных элементов, заключающийся в том, что введение заместителей оказывает индукционное и мезомерное влияние на исходную равновесную электронную конфигурацию N-H- групп соединения;

**-обнаружено** спектральное проявление образования ассоциаций различного состава и строения между молекулами производных триазола, обусловленных межмолекулярными водородными связями;

**-произведен** квантово- химический расчёт молекулярной структуры, зарядов на атомах, геометрических параметров и ИК-спектров поглощения производных триазолов;

**-исследовано** влияние образования водородных связей на параметры полос поглощения валентных колебаний NH-групп производных триазола;

**-показано**, что изменение исходного электронного и геометрического строения молекул производных триазола при введении новых структурных элементов в азольное кольцо оказывает поляризационное индукционное влияние на равновесную электронную конфигурацию NH-групп и, соответственно, на их донорно-акцепторную способность;

**-предложена** методика определения локализации активного протоноакцепторного центра в молекулах производных триазола при образовании H-комплексов с использованием методов ИК-спектроскопии и квантовой химии;

**-выявлены** вклады электростатической и ковалентной составляющих в образовании H-комплексов молекулами бензотриазола.

#### **Выносимые на защиту положения:**

**-наблюдение** низкочастотного смещения полосы поглощения N-H-групп производных триазолов при введении в азольные циклы новых структурных

элементов, приводящее к изменению донорно-акцепторной способности соединения;

**-образование** комплексов производными триазолов различного строения посредством межмолекулярной Н-связи;

**-установление** зависимости спектроскопических свойств и донорно-акцепторной способности NH-групп производных триазолов от природы вводимых структурных элементов;

**-квантово-химические расчёты** молекулярных структур, зарядов на атомах и ИК-спектров поглощения производных триазолов;

**-наблюдение** поляризационно-индукционного влияния вводимых структурных элементов на равновесную электронную конфигурацию NH-групп производных триазолов, приводящего к изменению их спектроскопических, протондонорных и протонноакцепторных свойств;

**-выявление** электростатического и ковалентного вкладов при образовании Н-комплексов.

**Теоретическая и практическая значимость** работы заключается в том, что результаты по спектральным свойствам, донорно-акцепторной способности родственных гетероциклических соединений производных триазола и предложенный механизм образования межмолекулярных водородных связей в конденсированном состоянии позволяют расширить сферу использования спектроскопических свойств связей этого типа в молекулярной спектроскопии и молекулярном спектральном анализе, могут способствовать более углублённому представлению электронного строения и физико-химической природы Н-связей.

С практической точки зрения результаты по эффективности комплексообразования производных триазолов можно использовать в различных технологических процессах с участием гетероциклических соединений, в частности, в фармакологии, медицине, парфюмерии, химической технологии, производстве красителей и синтезе биологически активных веществ.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность результатов подтверждается использованием стандартных методик, калиброванной измерительной аппаратуры, надёжной воспроизводимостью результатов при многократном измерении большого количества объектов, хорошим согласием результатов с данными других авторов.

Личный вклад автора является определяющим в постановке задач исследования, поиске и анализе литературных данных, подготовке объектов исследования, проведении экспериментов и теоретических расчётов, обработке результатов и их обсуждении, подготовке материалов к публикации.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были доложены в на: республиканской конференции «Современные проблемы физики конденсированного состояния» (Душанбе, 2015); республиканской научной конференции «Современные проблемы физики конденсированного состояния», посвященной 60-летию научно-педагогической деятельности заслуженного работника Республики Таджикистан, доктора физ.-мат. наук, профессора Туйчиева Ш. и 60-летию со дня образования кафедры физики твёрдого тела Таджикского национального университета (Душанбе, 2015); XXVIII симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, 2016); международной конференции «Актуальные вопросы современной физики», посвященной 80-летию профессора Нарзиева Б.Н. (Душанбе, 2018); VI международной конференции «Современные проблемы физики», посвященной 110-летию академика С.У.Умарова и 90-летию академика А.А.Адхамова (Душанбе, 2018); Russian-Japanese Conference Chemical Physics of Molecules and Polyfunctional Materials. October 30-31(2018, Orenburg, Russian Federation); международной научно-практической конференции «Образование и наука в XXI веке: современные тенденции и перспективы развития», посвященной 70-й годовщине со дня образования Таджикского национального университета (Душанбе, 2018); международном симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, 2020); республиканской научно-

практической конференции «Современные проблемы физики конденсированного состояния и ядерной физики» (Душанбе, 2020); международной научно практической конференции, посвященной 30-летию независимости Республики Таджикистан и 25-летию РТСУ (Душанбе, 15-16 октября, 2021); всероссийской научной конференции с международным участием «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2021).

**Публикации.** Основное содержание работы опубликовано в 7 статьях в рецензируемых журналах из Перечня ВАК РФ, 16 тезисов в материалах республиканских и международных конференций.

**Структура диссертации.** Диссертационная работа изложена на 100 страницах машинописного текста, состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы из 130 наименований, 12 таблиц и 26 рисунков.

**Соответствие паспорту научной специальности.** Диссертация соответствует паспорту 1.3.8-физика конденсированного состояния по следующим пунктам паспорта специальности: по п. 2. Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств упорядоченных и неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы, дисперсные, и квантовые системы; п.5. Разработка математических моделей построения фазовых диаграмм состояния и прогнозирование изменения физических свойств конденсированных веществ в зависимости от внешних условий их нахождения.

**Ключевые слова:** гетероциклические соединения, ИК-спектр, триазол, квантово-химический расчёт, протоноакцепторная и протонодонорная способности, индукционный и мезомерный эффекты, электростатический и ковалентный вклады.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, дана характеристика объектов и использованных методик исследования, отражены научная новизна результатов и выносимые на защиту положения, обоснованы достоверность полученных результатов и личный вклад автора, показана научно-практическая значимость результатов, приведены сведения об апробации работы.

**В первой главе** приводится обзор литературы, посвященный теоретическому и экспериментальному исследованию строения, физико-химических и спектральных свойств гетероциклических соединений ряда азолов. На основании анализа имеющихся данных обосновывается актуальность темы и необходимость проведения исследований по выбранному направлению.

**Во второй главе** описывается методика исследования ИК-спектроскопических свойств гетероциклических соединений азольного ряда в твердом кристаллическом состоянии и в растворах. Описываются способы регистрации и обработки инфракрасных спектров поглощения, выбор чувствительных для анализа полос поглощения и определение их спектроскопических характеристик. В частности приводятся вычисленные частоты нормальных колебаний ИК-спектров гетероциклов. Также даётся описание методики квантово-химического расчета молекулярных структур.

**В третьей главе** приводятся основные данные о спектральных характеристиках ИК-полос поглощения гетероциклов и их изменении при введении в цикл структурных элементов различной природы. Из анализа параметров аналитических полос, прежде всего, полосы валентных колебаний N-H- групп (положение, интенсивность и полуширина) и их изменения в зависимости от электронной и геометрической структуры соединений, делаются заключения о донорно-акцепторных свойствах молекул производных триазолов. В этой же главе методом функционала

электронной плотности рассчитаны молекулярные структуры производных триазолов и их колебательные спектры.

**Четвертая глава** посвящена исследованию влияния изменения структуры соединений путем введения заместителей различной природы на протоноакцепторные и протонодонорные способности гетероциклических соединений производных азолов. Приводятся и обсуждаются результаты о самоассоциации исследуемых молекул, влиянии введенных структурных факторов на их протоноакцепторную и протонодонорную способность.

В этом разделе также приведены результаты ИК спектроскопических и квантово-химических расчетов по образованию и спектроскопическому проявлению водородной связи между группой N-H и общей электронной  $\pi$ -системой соседней молекулы. Особое внимание в этой части работы уделено вопросу природы H-связи: «Какой вклад в её образование вносят электростатическая и ковалентная составляющие?»

**В заключении** на основе анализа и обобщения полученных результатов сформулированы основные результаты и выводы. Отдельно приведен список использованной литературы.

# ГЛАВА I. СТРОЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА РОДСТВЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОЛЬНОГО РЯДА

## 1.1. Общие положения об образовании водородной связи

Образование водородных связей является необходимым этапом в большинстве реакций переноса протона, который играет ключевую роль во многих физических, химических и биологических процессах и взаимодействиях с кислотами. Межмолекулярная водородная связь приводит к ассоциации молекул. Её образование увеличивает температуру плавления, температуру кипения, вязкость, поверхностное натяжение, растворимость и другие параметры веществ. Она также играет ключевую роль в процессах самоорганизации молекулярных ансамблей в конденсированных средах, при сольватации белков и пептидов.

Водородная связь имеет место в многочисленных природных объектах. Она определяет многочисленные наиболее важные химические и биологические реакции. Энергия или энтальпия образования водородных связей находится между энергиями ван-дер-ваальсовых и ковалентных связей. Водородные связи можно разделить на две категории- межмолекулярные водородные связи, в которых донор и акцептор протона находятся в разных молекулах, и внутримолекулярные водородные связи, в которых донор и акцептор находятся в одной и той же молекуле.

Изучение водородных связей (Н-связей), одного из наиболее распространенных типов межмолекулярного взаимодействия в природе, всегда было в центре внимания ученых в различных областях науки. Важность всестороннего изучения этого явления состоит в том, что в дальнейшем оно необходимо для выяснения свойств и характеристик водородносвязанных соединений-ассоциатов молекул в растворах и структурированных средах. Типичными примерами ассоциированных систем являются гетероциклические соединения, играющие важную роль практически во всех физико-химических процессах, протекающих как в

органических, так и в неорганических средах и широко используемые в различных областях науки и практики, включая медицинскую химию, материаловедение, катализ и др. [2].

Знание структуры, динамики и спектральных свойств водородных связей в растворах гетероциклических соединений позволяет существенно дополнить существующие представления о природе межмолекулярного взаимодействия в целом. Одна из причин широкого использования гетероциклических соединений это возможность изменения их структуры для достижения необходимых свойств. Разнообразие их структур обусловлено возможностью замены одного гетероатома на другой и изменением положения одного и того же гетероатома в кольце [2]. Другой вариант модификации многих гетероциклов - это возможность введения в их структуру функциональных групп, либо в качестве заместителей, либо непосредственно в цикл.

Наиболее информативным методом изучения водородных связей является метод ИК-спектроскопии. ИК-спектроскопические параметры могут являться не только решающим критерием наличия или отсутствия Н-связей, но и позволяют давать количественную характеристику физическим и химическим свойствам систем с водородными связями. Результаты спектроскопических исследований показывают, что исходные химические связи А-Н и электронная конфигурация молекул при образовании Н-связей А-Н...В претерпевают характерные изменения [7].

При образовании Н-связей в ИК-спектрах молекул наиболее значительные изменения претерпевает частота валентных колебаний А-Н. Эти изменения, как правило, принимаются в качестве критерия наличия Н-связей и количественной оценки ее энергии.

Важным шагом в изучении водородных комплексов является описание процесса количественного комплексообразования, ставшего возможным с развитием теории водородных связей в квантовой химии. Применение количественных методов изучения водородных связей позволяет лучше

понять механизм их образования и определить взаимосвязь физических характеристик молекул с их спектральными.

## **1.2. Электронное строение и физико-химические свойства гетероциклических соединений**

Гетероциклические соединения или гетероциклы- это класс органических соединений, характеризующийся тем, что некоторые или все атомы в этих молекулах объединены в кольца, содержащие по меньшей мере один атом элемента, отличного от углерода. Циклическая часть гетероциклических соединений означает, что в таком соединении присутствует, по крайней мере, одна кольцевая структура, а гетеро (от греческого «гетеро», что означает «другой») - относится к не углеродным атомам или гетероатомам в кольце.

Гетероциклические соединения- это самый многочисленный класс органических соединений, на долю которых приходится около 2/3 всех известных природных и синтетических органических веществ. Эти соединения включают в себя многие необходимые для жизни химические вещества. Например, нуклеиновые кислоты, химические вещества, которые несут генетическую информацию, состоят из длинных цепей гетероциклических единиц, удерживаемых вместе другими типами молекул. Многие природные пигменты, витамины и антибиотики являются гетероциклическими соединениями. Достаточно сказать, что из широко применяемых лекарственных препаратов более 60% это гетероциклические соединения.

Гетероциклические соединения в своем составе имеют по крайней мере один гетероатом. У этих соединений имеются две двойные связи, между которыми имеется одинарная связь. Однако в химическом отношении они больше напоминают ароматические соединения. Атомы углерода и гетероатом, связаны  $\sigma$ -связями с тремя  $sp^2$ -орбиталями. Каждый атом отдает по одному электрону на образование  $\sigma$ -связи, после чего у атомов углерода

кольца остается один электрон, а у гетероатома - два электрона. Неподелённая пара электронов взаимодействует с  $\pi$ -электронами двойных углерод-углеродных связей, образуя стабильную электронную оболочку, придающую циклу стабильность. В связи с этим обстоятельством гетероциклы во многом по структурным свойствам подобны ароматическим соединениям. Как и у ароматических соединений, они имеют ядро, которое при обычных химических реакциях сохраняется [2,11,12]. Наиболее характерными для гетероциклических соединений являются реакции замещения атомов водорода. Более реакционноспособен атом водорода в  $\alpha$ -положении, то есть при углероде, который расположен рядом с гетероциклом [4].

Присутствие гетероатома в цикле является фактором, который приводит к характерным физическим и химическим свойствам. Разнообразие гетероциклических соединений связано с возможностями вариаций числа и характера гетероатомов в молекуле, размером цикла и степенью ненасыщенности, которая определяет наличие или отсутствие ароматичности.

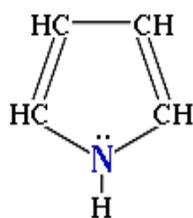
Дополнительная информация о геометрическом и электронном строении гетероциклических соединений, в частности, выбранных нами для исследования гетероциклических соединений молекул производных триазола, содержится в работах [2,11,12].

Гетероциклические соединения имеют два характерных структурных особенностей- цикл и гетероатом. Гетероциклические соединения могут быть предельными, непредельными и ароматическими. Когда гетероатом находится в ароматическом кольце, то такое соединение называется ароматическим. В таких гетероциклах сильно выражено взаимодействие неподделённых пар электронов гетероатомов с электронами циклической структуры. Концепция ароматичности может быть распространена на другие циклические соединения, содержащие атомы, отличные от углерода и водорода. Структурное требование к этим соединениям состоит в том, чтобы

они содержали одно или несколько колец с делокализованными  $\pi$ -электронами вокруг них. В гетероциклических ароматических соединениях, по крайней мере, один атом углерода заменен одним из гетероатомов кислорода, азота или серы [5]. Из них наиболее распространенными гетероциклами являются те, которые имеют пяти- или шестичленные кольца и содержат гетероатомы азота (N), кислорода (O) или серы (S).

Многочисленные физико-химические свойства пятичленных гетероциклических соединений, широко распространённых в биологических системах и играющих значительную роль в биохимических процессах, в настоящее время хорошо изучены. Самыми простыми из пятичленных гетероциклических соединений являются пиррол, фуран и тиофен, каждое из которых содержит одиночные гетероатомы. Пятичленное кольцо содержит более одного или двух гетероатомов в таких молекулах как азол, пиррол, тиазол, тиadiaзол, оксадиазол, триазен и т.д. [13].

Многие азотсодержащие гетероциклы являются высокоэффективными лекарственными препаратами, в частности, азолы и их производные, которые обладают гербицидными, фунгицидными, просто регулирующими, фармакологическими и другими свойствами. Одним из широко распространённых в природе гетероциклов является пиррол  $C_4H_4NH$ . Эта молекула является простым пятичленным гетероциклическим соединением, содержащим в цикле атом азота



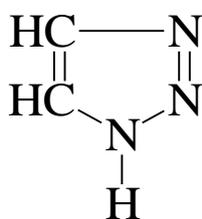
Пиррол более реакционноспособен, чем ароматические соединения, он подвергается реакции электрофильного замещения. Подобные соединения используются в медицине в качестве лекарств. Пиррол- бесцветная жидкость, которая быстро темнеет на воздухе. Температура кипения пиррола лежит в интервале  $129-131^{\circ}C$ , а температура плавления составляет  $23^{\circ}C$ . Пиррол

является слабоосновным,  $pK_a=16,5$ . Он слабо растворим в воде, но растворим в большинстве органических растворителей. Пиррол имеет широкое применение в клинической терапии. Он проявляет широкий спектр лечебных свойств и обладает значительной антигипертензивной активностью, имеет противоопухолевые, нестероидные, противовоспалительные и антибактериальные свойства [14]. В связи с этим представляет интерес изучение свойств гетероциклических соединений производных класса пирролов и, в частности, триазолов.

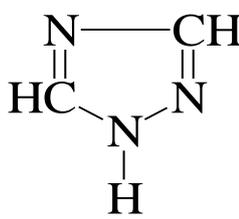
Триазолы относятся к важному классу азотсодержащих гетероциклических соединений, представляющих значительный теоретический и прикладной интерес. В последние десятилетия триазолы вновь стали одними из привлекательных объектов исследования в химии гетероциклов благодаря их использованию в фармацевтической и сельскохозяйственной промышленности, в качестве ингибиторов коррозии, фотостабилизаторов и красителей. Триазолы - это пятичленные гетероароматические соединения с тремя атомами азота и двумя атомами углерода в цикле. Эти молекулы относят к ряду азолов.

Существует два ряда производных триазола:

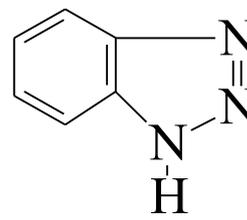
- 1) 1,2,3-триазолы, в которых все 3 атома азота расположены в кольце рядом (формулы *a*, *в*);
- 2) 1,2,4-триазолы или симметричные триазолы, в которых один атом азота в кольце отделен от двух остальных атомом углерода (формула *б*):



**а)**



**б)**



**в)**

Структурные формулы триазолов: *a* - 1,2,3-триазол;

*б* - 1,2,4-триазол; *в* - 1,2,3-бензотриазол

Среди производных триазолов особое место занимает 1,2,3-бензотриазол (формула в), представляющий собой бициклический азотный гетероцикл, образованный слиянием бензольного кольца с положениями 4,5 или 1-Н-1,2,3-триазола. Он является очень слабым основанием (для бензотриазола  $pK_a \sim 1,6$  при присоединении протона, для имидазола  $pK_a \sim 7,03$ , для пиррола  $pK_a \sim 0,27$ ), но более кислый, чем имидазол, бензимидазол и 1,2,3-триазолы. Это довольно стабильная молекула, потому что конденсированное бензольное кольцо придает дополнительную прочность стабильности конъюгированного основания. Он представляет собой кристаллический порошок белого цвета, растворимый в этаноле, с температурой плавления  $98,5^\circ\text{C}$  и не растворимый в воде. Дипольный момент молекулы 1,2,3-бензотриазола равен  $4,07\text{D}$  [15,16].

При сравнении электронных структур и физико-химических свойств азолов необходимо знать не только распределение плотности  $\pi$ -электронов в цикле, но и распределение  $\sigma$ -зарядов на атомах [17]. Ароматическая природа азолов зависит от присутствия системы, связанной с  $\pi$ -электронами, но вступление в пентагональный цикл каждого нового гетероатома с его одноэлектронной парой усиливает роль индуктивного эффекта, т.е. электростатическое действие  $\sigma$ -зарядов. Кислотные и основные свойства этих соединений проявляются только при их взаимодействии с молекулами основной и кислотной природы.

Было установлено, что многие соединения класса триазолов обладают высокой биологической активностью. Поэтому поиск перспективных лекарственных и пестицидных препаратов среди производных этого класса требует предварительного исследования их физико-химических, в частности их протондонорных и протоноакцепторных свойств в зависимости от физических условий и исходной структуры соединений.

### **1.3. Квантово-химические методы расчета колебательных спектров гетероциклических соединений**

Развитие в последние годы методов квантовой химии, особенно методов теории функционала плотности (DFT), позволило квантово-химическим расчетом определить величины электронных переходов, частот колебаний молекул и достичь точности, сравнимой с точностью, полученной в экспериментах для молекул умеренных размеров. Быстрое развитие компьютерных технологий во многом побудило специалистов использовать квантово-химические расчёты для понимания, моделирования и предсказания многочисленных молекулярных свойств, в частности, свойств нанометровых материалов, а также реакций и процессов, происходящих в биологических системах [18,19].

Вычислительные методы квантовой химии позволяют описывать различные физические и химические свойства молекул, их электронную структуру и пространственное строение [19,20]. Использование вычислительных методов позволяет изучать такие свойства молекулярных систем, которые недоступны или трудны для экспериментального исследования (электронные и пространственные структуры переходных состояний, электронные структуры и геометрические параметры различных типов ассоциаций, комплексов и молекулярных кластеров с сильной и слабой межмолекулярной H-связью) [19,20].

С помощью квантово-химических расчетов можно определять геометрические параметры молекул, спектры колебаний, энергию основного состояния, термодинамические параметры и распределение плотности электронов в молекулах. Использование данных этих расчетов и сравнение их с экспериментальными результатами позволяет получать новые сведения и использовать их при интерпретации результатов экспериментов [6,19,21].

Современные квантово-химические методы расчета основаны на уравнении Шредингера для устойчивых состояний. Обычно оно решается адиабатическим методом, т.е. предполагается, что волновые функции ядер и

электронов разделяемы и что уравнения для движения ядер и электронов могут быть решены отдельно. При таком подходе уравнение Шредингера для волновой функции электрона записывается следующим образом:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

где  $\hat{H}$ -гамильтониан системы, т.е. сумма операторов кинетической и потенциальной энергий,  $\Psi = \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$  - волновая функция для системы из  $n$  частиц, которая зависит от их расположения в пространстве и спинов,  $E$ - полная электронная энергия. Решая уравнение Шредингера для электронов молекулы при различной конфигурации ядер, можно получить собственную энергию электронов как функцию координат ядер [22]. Многоэлектронные системы обладают большим числом степеней свободы, поэтому для них точное решение уравнения Шредингера невозможно. В этом случае это уравнение для электронов решается приближенно [6,19,21].

Теория функционала плотности (DFT) сегодня является очень мощным инструментом в изучении электронной структуры молекул. Достижения в области DFT, в частности разработка 3-параметрического функционала Беке (B3LYP) вместе с почти экспоненциальным ростом мощности компьютеров, сделали возможным обработку все более крупных систем с разумным уровнем точности. Используя B3LYP с базовым набором среднего размера, сегодня можно рутинно работать с системами, содержащими более 100 атомов, что открывает двери для многих приложений. При изучении механистических предположений необходимо выполнить большое количество вычислений, чтобы найти различные переходные состояния и промежуточные звенья для проверки различных сценариев. В то же время, точность приближений, сделанных в моделях, должна быть выше или сопоставима с точностью лежащего в основе вычислительного метода.

Квантовая механика дает способ описания многоэлектронных систем. Но, если расчёт простейших систем, например, атома водорода, гелия, молекулы водорода и др., удалось провести путём точного или приближенного решения уравнения Шредингера, то описание

многоэлектронных систем сталкивается с серьезными трудностями. Одним из подходов к решению этой проблемы является метод Хартри-Фока [23,24] или метод самосогласованного поля (SCF). В этом методе полагается, что каждый электрон движется в поле ядра атома, положение которого фиксировано в пространстве, и в эффективном (усредненном) поле других электронов.

Начало квантовой химии восходит к моделям электронной структуры атомов Томаса-Ферми и Томаса-Ферми-Дирака, которые дали концепцию определения энергии атомов и молекул с помощью функционала электронной плотности. Теория Хартри-Фока была простейшей *ab initio* техникой и одним из первых принципов квантово-механических теорий, полученной непосредственно из уравнения Шредингера. Этот метод использует потенциал Хартри, но также усиливает обменные взаимодействия, вызывая антисимметричность электронной волновой функции. Это снижает общую энергию связи атомов, гарантируя, что электроны с параллельными спинами остаются друг от друга. Обратной стороной теории является то, что она не учитывает корреляции в движении между двумя электронами с антипараллельными спинами. В DFT функционал- это электронная плотность, которая является функцией пространства и времени. Электронная плотность используется в DFT как фундаментальное свойство в отличие от теории Хартри-Фока, которая имеет дело непосредственно с волновой функцией многих тел. Использование электронной плотности значительно ускоряет расчет. В то время как электронная волновая функция многих тел является функцией  $3N$  переменных (координат всех  $N$  атомов в системе), плотность электронов является функцией только трех переменных  $x, y, z$ . Хоэнбург и Коэн сформулировали теорему, которая говорит, что плотность электронов очень полезна для понимания сути расчётов. Теорема Хоэнбурга-Кона утверждает, что электронная плотность любой системы определяет все свойства основного состояния системы. Поскольку плотность электронов в каждой

системе зависит только от трех пространственных переменных, этот подход снимает вычислительные ограничения. По сути, идея работ [25,26] является развитием и обобщением теории Томаса-Ферми, которая выражает свойства электронов во внешнем поле в терминах электронной плотности. Теория Кон-Шема (теория функциональной плотности) является основой современных электронных свойств конденсированных веществ.

Основная концепция теории функционала плотности основана на идее, что свойства взаимодействующей системы частиц могут быть выражены в терминах функционала электронной плотности  $n(r)$ . Эта трехмерная (по точкам наблюдения) скалярная функция определяет в принципе всю информацию основного состояния. Существование такого функционала в многоэлектронной системе при нулевой температуре было впервые доказано Коном и Хоэнбергом [25], а Мермин [27] распространил доказательство теоремы типа Кона и Хоэнберга на системы при произвольной температуре. Однако эти работы не содержат конкретных методов построения таких функций. Практический метод построения функционала плотности приведен в работе Kohn и Sham [25]. С тех пор было опубликовано множество работ, в которых были построены функции плотности и проведены расчеты для конкретных физических систем на их основе [28-34].

После публикации теорем Хоэнберга-Кона Кон и Шэм опубликовали подход, делающий возможным выполнение ДПФ. Теория Кона-Шэма состоит в том, что точную плотность основного состояния можно записать как плотность основного состояния фиктивной системы невзаимодействующих частиц. Это дает набор независимых уравнений для частиц, которые можно решить численно. Благодаря теоремам Хоэнберга-Кона эти независимые уравнения частиц имеют свой собственный функционал энергии основного состояния. Использование метода Хартри-Фока и его различных модифицированных версий, а также применение метода Кон-Шема стало возможным благодаря применению современных мощных вычислительных инструментов и программного обеспечения. Для

расчета молекулярных свойств этими методами был разработан ряд мощных программ GAMESS, GAUSSIAN, CADPAC, CRYSTAL, HYPERCHEM, SPARTAN и ADF [35-38].

Влияние колебательной спектроскопии как аналитического инструмента для развития многих областей науки, очевидно. Качественная связь полос поглощения и конкретных структур или химических групп является основной при интерпретации колебательных спектров. Это связано с тем, что объединенное движение всех ядер в образце является причиной наблюдаемых полос в колебательных спектрах. Для  $N$  ядер существует не более  $3N-6$  экспериментально наблюдаемых фундаментальных полос. Извлечение силовых постоянных из частот колебаний - еще не решенная математическая проблема, поскольку многие полосы фактически не наблюдаются. Например, есть обертоны, комбинированные полосы и несоответствия из гармонического приближения, отсюда проблема кажется пока до конца не решенной. Для вычисления поверхности потенциальной энергии основного состояния открытие эффективных кодов дает возможный ответ на проблему.

В теории колебания многоатомных молекул более распространено представление о колебании атомов в молекулах в системе естественных координат ( $qi$ ), впервые введенное Ельяшевичем [39] и независимо от него Вильсоном (GF-метод) [40]. В этой теории координатами являются изменение длины связи относительно равновесной длины, изменение валентного угла, изменение угла между связью и плоскостью, образованной двумя другими связями (связь выходит из плоскости), и изменение двугранных и полиэдрических углов между плоскостями, образующими пары связей. Вибрационная задача может быть решена только тогда, когда известны кинетические константы и силовые константы молекулы. Учитывая геометрические параметры полимерной цепи, матрица  $T$  может быть однозначно построена по известным алгоритмам [41], но найти элементы матрицы  $U$  гораздо сложнее.

Силовая постоянная  $K(i)$  химической связи равна производной второго порядка от полной молекулярной энергии  $q_i$ , обусловленной удлинением этой связи  $(\partial^2 E / \partial^2 q_i)$ , которая, по-видимому, является основной характеристикой механических свойств связи [42,43].

Разработка методов квантовой химии, способных работать с большими или сложными системами, была одной из важных тем в квантовой химии. Вначале квантовые химики разрабатывали, в основном, полуэмпирические методы молекулярных орбиталей для исследования больших систем. Эти методы часто включают множество эмпирических параметров, которые оптимизируются путем воспроизведения свойств некоторых контрольных молекул. Обычно параметры точны для систем, для которых они параметризованы. Для многих свойств, таких как относительные энергии различных конформаций большой молекулы, энергия связи и структура системы с водородными связями, результаты полуэмпирических расчетов не являются надежными. Это ограничивает их применение для больших систем, особенно тех, в которых важны водородные связи. В последние годы было введено много первых принципов квантовой химии, нацеленных на большие молекулярные системы. Полуэмпирические методы, такие как AM1, PM3, MNDO, заменяют как можно больше вычислений предварительно рассчитанными данными, которые являются неотъемлемой частью программы. Это ускоряет расчет до такой степени, что можно рассчитывать даже большие молекулы.

В полуэмпирическом подходе силовые константы рассматриваются как определенные эмпирические параметры, полученные из решения задачи об антиматерии [44-47]. Силовые константы, полученные из этой библиотеки, могут быть использованы не только как приближенные константы в квантово-механических расчетах, но и для практических расчетов [48-51].

Все современные полуэмпирические методы основаны на методе модифицированного пренебрежения дифференциальным перекрытием (MNDO). В этом методе параметры назначаются для различных типов атомов

и приспособлены для воспроизведения таких свойств, как теплота образования, геометрические переменные, дипольные моменты и энергии первой ионизации. В неэмпирическом подходе силовые константы предполагаются как вторичные производные энергии электронных состояний по отношению к координатам ядра и получаются из квантово-механических расчетов [45,46,52,53]. На современном этапе, с развитием квантово-механических расчетов и появлением мощных персональных компьютеров, второй подход становится более перспективным [54-57].

В работах [41,57,58] на основе рассмотренных теорий колебаний, были созданы алгоритмы и программы расчетов колебательных спектров для многоатомных молекул, кристаллов и полимеров. С помощью этих программ можно получить информацию о геометрических параметрах молекул, силовых постоянных и получить их полный колебательный спектр, и отнесение частот нормальных колебаний.

#### **1.4. Строение и спектроскопические свойства гетероциклических соединений в конденсированном состоянии**

Одним из типов межмолекулярной связи в природе является водородная связь. Водородные связи всегда находились и находятся в центре внимания исследователей в самых разных областях науки. Важность всестороннего изучения этого явления заключается в определении свойств жидких растворов и твердых тел. Изучение природы образования водородных связей в растворах гетероциклических соединений позволяет дополнить существующие представления о природе межмолекулярного взаимодействия.

Колебательные спектры и электронная структура гетероциклических соединений весьма чувствительны к межмолекулярному взаимодействию (ММВ) и изменению окружающей среды [59]. В связи с этим исследование гетероциклических соединений методами колебательной спектроскопии (в

частности, ИК-спектроскопии) является надёжным и хорошо апробированным способом наблюдения за состоянием Н-связей, поскольку в ИК-спектрах проявляются колебания отдельных групп и связей молекул [60].

Известно, что в ИК-спектрах образование Н-связи между донорами протонов (группы атомов ОН, NH, NH<sub>2</sub>, СН) и акцепторами (группы атомов С=О, С-О, С-N, С=N) приводит к низкочастотному сдвигу, росту интенсивности и увеличению полуширины полос поглощения валентных колебаний групп ОН, NH, NH<sub>2</sub> и СН. В то же время полосы поглощения деформационных колебаний (например, NH<sub>2</sub> и ОН-групп атомов) претерпевают высокочастотные сдвиги [3]. Эти признаки являются прямым доказательством образования Н-связи между взаимодействующими молекулами.

Проведённое в работе [61] ИК-спектроскопическое исследование показало, что положение частоты валентных колебаний NH- групп свободной молекул имидазола  $\nu_{\text{своб. NH}}$  зависит от числа заместителей в цикле и, в частности, от их электроотрицательности. Установлено, что влияние заместителя в  $\alpha$  - положении на частоту колебаний более эффективно по сравнению с влиянием заместителя, расположенного в  $\beta$ - положении, и с ростом электроотрицательности заместителя растёт прочность водородной связи, т.е. величина сдвига зависит от расположения и характера введенных заместителей в пиррольном кольце. В работе [62] методом ИК-спектроскопии было изучено образование межмолекулярной Н-связи типа N-H...O, C-H...N, N-H...N и C-H...N молекул гетероциклов различной природы и продемонстрировано её проявление. Результаты квантово-химических расчетов равновесной геометрической конфигурации и параметров полос поглощения имидазола и его производных в ИК- и КРС- спектрах приведены в работах [18,63]. В этих работах показана возможность образования ассоциатов, энтальпия образования которых имеет довольно значительную величину.

Следует отметить, что многие авторы считают, что основной причиной агрегирования молекул является образование олигомеров посредством сильных межмолекулярных водородных связей N-H...N, что приводит к появлению в ИК-спектре интенсивной широкой полосы при 2600-3100 см<sup>-1</sup>. Образование сильных водородных связей может приводить к изменению порядка связей в кольце.

Для изучения влияния вводимых заместителей разной природы на частоту колебаний  $\nu(\text{C}=\text{O})$  проведено экспериментальное исследование ИК-спектров поглощения ряда ароматических гетероциклов, содержащих карбонилы, которые рассматриваются как совокупность нескольких звеньев [64]. Результаты данной работы показывают, что введение заместителей в различные позиции молекулярной системы приводит к изменению спектров исследуемых молекул.

В [65] представлены результаты спектроскопических и расчётных исследований 1,2,4-триазола. Инфракрасный спектр соединений записывали в диапазоне длин волн 4000-400 см<sup>-1</sup>. Raman-спектры были получены в диапазоне длин волн 4000-500 см<sup>-1</sup>. Наблюдаемые в эксперименте спектральные параметры (нормальные колебания) сравнивались с расчетными данными.

В частности, было получено хорошее соответствие между экспериментальной и расчётной частотами колебания NH связи (3510 и 3509 см<sup>-1</sup> соответственно). Показано, что при переходе из газового к твердому состоянию частота колебания данной группы молекулы триазола уменьшается с 3510 до 2720 см<sup>-1</sup>. Аналогичные исследования были проведены для молекулы 1,4-дифенил-3-1H-1,2,4-триазол и 1,4-diphenyl 1-3-(phenylammonio)-1H-1,2,4-triazolium в работе [66]. В работе [67] был исследован механизм образования водородной связи в кристаллах по спектральным свойствам производных триазола. В работе [68] проведено экспериментальное и теоретическое исследование колебательных спектров различных форм таутомерии триазолов и бензотриазолов. В этой работе

оптимизация геометрии молекул и расчет ИК-спектров были выполнены методом функционала плотности (B3LYP с 6-311++ G\*\*) с использованием пакета программ GAUSSIAN 09.

На рис. 1.1 приведены структуры исследованных гетероциклов.

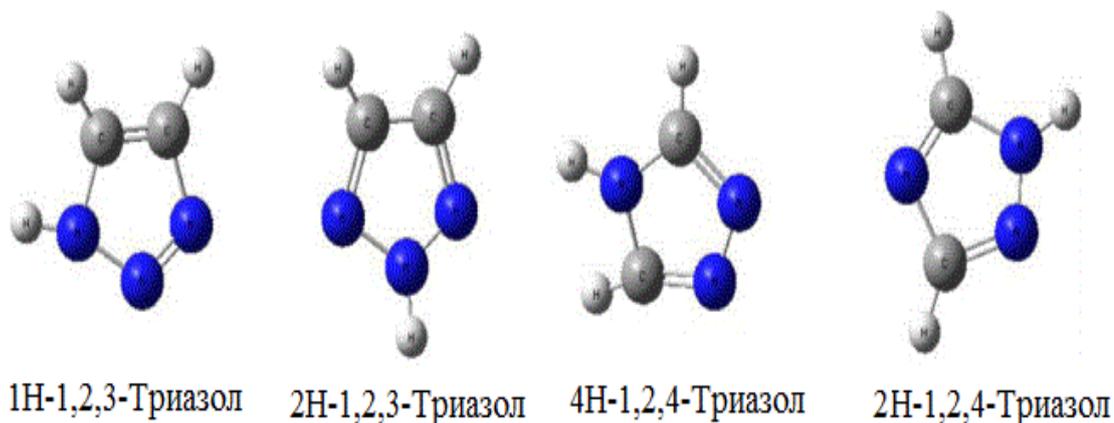


Рис. 1.1. Структура некоторых гетероциклов [68].

На рис 1.2 представлены ИК-спектры образцов 1H-1,2,3-триазола (а), 1H-1,2,4-триазола (б) и 2H-1,2,4-триазола (в) в виде таблеток с KBr.

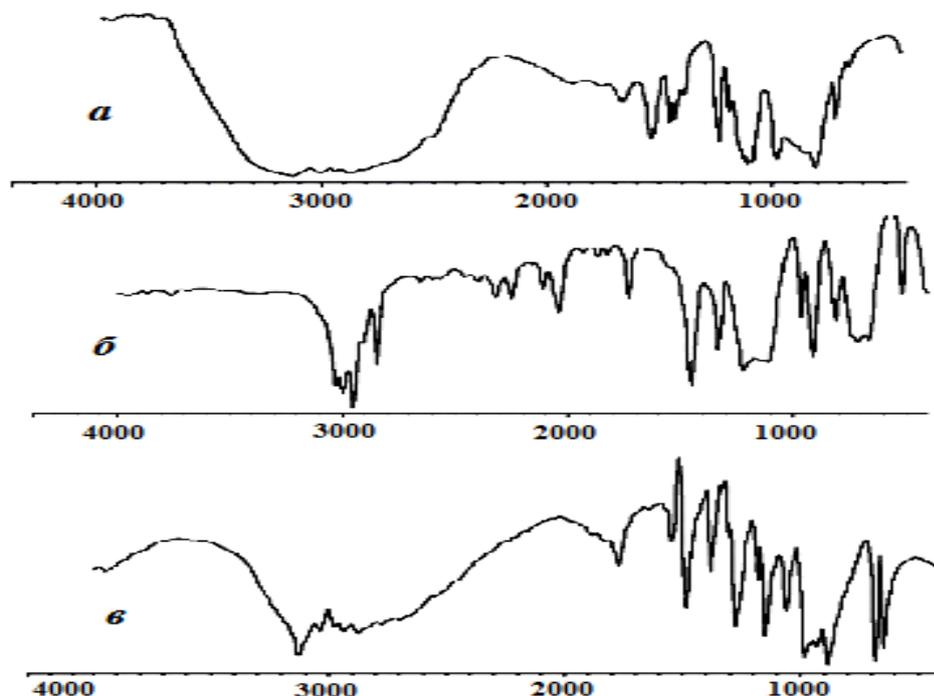


Рис. 1.2. ИК-спектры 1H-1,2,3-тиазола (а), 1H-1,2,4-триазола (б) и 2H-1,2,4-триазола (в) [68].

Из рис.1.2 видно, что спектры для этих молекул отличаются. Для молекул 1Н-1,2,3-триазол и 2Н-1,2,4-триазол наблюдаются широкие полосы в области  $3500-2500\text{ см}^{-1}$ .

В данной работе также были исследованы ИК-спектры различных производных триазолов (этилтриазол, диаминтриазол, пара-толилтриазол, 5-хлор-пара-толилтриазол, 5-гидроксиаминотоллилтриазол). Было изучено и установлено влияние заместителей различной природы ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{OH}$  и  $\text{NH}_2$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{NO}_2$  и  $-\text{COOH}$ ) на ИК-спектры бензотриазолов.

В [69] методом КРС исследовано образование водородных связей молекул 1,2,3-триазола в жидком состоянии с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . Показано, что экспериментальный и расчётный спектры не очень хорошо согласуются. Экспериментальный спектр содержит несколько дополнительных пиков, которые в расчетном спектре отсутствуют. Для выяснения причин несоответствия между экспериментальным и расчётным спектрами были проведены расчеты димеров 1Н-1,2,3-триазола. На рисунке 1.3 приведено сравнение расчётных спектров с экспериментальными для димеров 1Н-1,2,3-триазола, образующихся с участием атомов N в положениях 2 и 3.

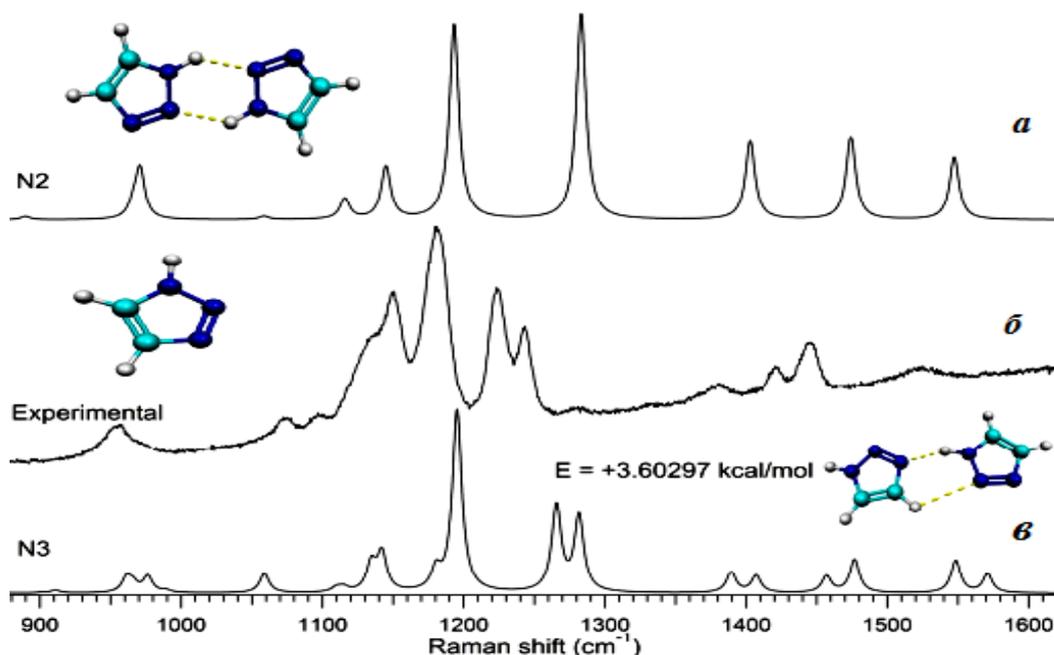


Рис.1.3. Экспериментальный (б) и модельные (а и в) спектры комбинационного рассеяния молекул 1Н-1,2,3-триазола [69].

По мнению авторов, имеется удовлетворительное согласие между экспериментальным спектром комбинационного рассеяния 1H-1,2,3-триазола и моделируемым спектром димера, что свидетельствует о том, что в жидком состоянии преобладают межмолекулярные взаимодействия, которые способствуют образованию димеров.

В работе [70] были рассчитаны оптимизированная геометрия, частоты колебаний, величины адсорбции для 1,2,3-триазола, 1,2,4-триазола и тетразола. Спектры комбинационного рассеяния были получены для 1,2,4-триазола и тетразола, но для 1,2,3-триазола их результаты сравнивались только с экспериментальными данными в литературе. Оптимизированные геометрии, частоты колебаний и интенсивности ИК-спектров поглощения для анионов 1,2,3-триазола, 1,2,4-триазола и тетразола проводилась методом функционала плотности. Расчеты проводились также на полуэмпирических уровнях AM1, PM3 и MNDO. Для сравнения с расчетными результатами были получены ИК- и КР-спектры этих соединений. Наблюдалось удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными частотами. В работе [71] проводились экспериментальные и теоретические исследования ИК-спектров 3,5-диамино-1,2,4-триазола. ИК-спектр был записан для образцов в твердом состоянии. Расчеты выполнялись методом DFT с базисным набором 6-311++ G (d, p). Оптимизация молекулярной структуры проводилась в газовой и жидкой фазах. Рассчитанные частоты сравнивались с экспериментальным спектром. Все рассчитанные частоты были масштабированы на 0,98 для корректировки разницы между расчетными и экспериментальными частотами колебаний. На основании экспериментального спектра была определена и детально исследована димерная структура. Димерные структуры обычно образуются в результате связывания двух мономеров водородной связью. В работе [72] было показано, что, что твердый 3,5-диамино-1,2,4-триазол имеет димерную структуру (рис. 1.4.)

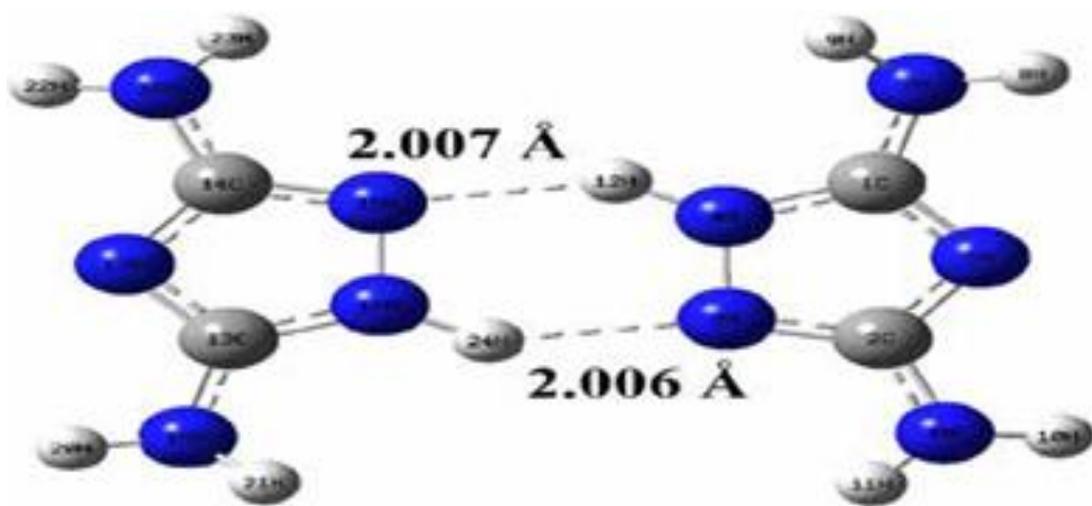


Рис.1.4. Димерная структура 3,5-диамино-1,2,4-триазола [72].

На рис. 1.5 приведён расчётный ИК-спектр для димера 3,5-диамин-1,2,4-триазола в области  $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ . Из этого рисунка видно, что интенсивности наблюдаемой и расчетной колебаний удовлетворительно коррелируют. Это показывает, что 3,5-диамино-1,2,4-триазол димеризован в твердой фазе.

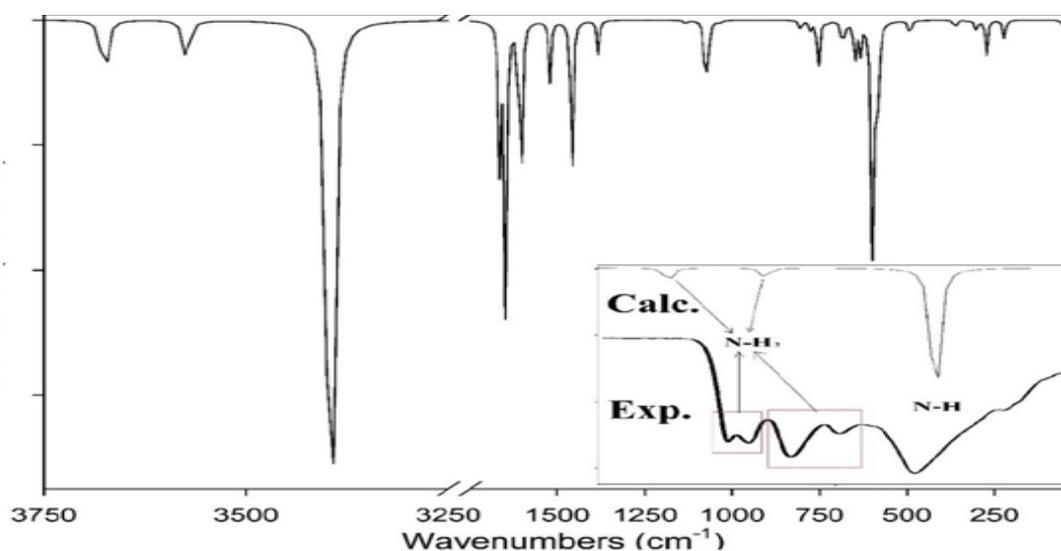


Рис. 1.5. Расчётный ИК-спектр димерной структуры 3,5-диамин-1,2,4-триазола [72].

Различия между расчётными и экспериментально наблюдаемыми частотами связаны с тем, что молекулы, соседствующие со структурой

димера в твердой фазе, влияют на валентные колебания. Структура димера с водородной связью 3,5-диамино 1,2,4-триазола содержит двойную связь, и связывание имеет тип N-H...N. Было установлено, что длины межмолекулярных водородных связей лежат в интервале 2,006-2,007 Å.

В работе [73] были исследованы спектроскопические особенности водородных связей в 1H-1,2,4-триазол-4-триоксонитрате (TAN). Проведено сравнение экспериментальных ИК-спектров данного соединения с расчетными. На рис. 1.6 представлены экспериментальный и расчетный ИК-спектры H-1,2,4-триазол-4-имтриоксонитрата (TAN). Теоретические расчеты относятся к изолированной молекуле в газовой фазе, а экспериментальные - к молекулам в твердом состоянии, где кристаллическая структура связана меж- и внутримолекулярными силами, такими как водородная связь и ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

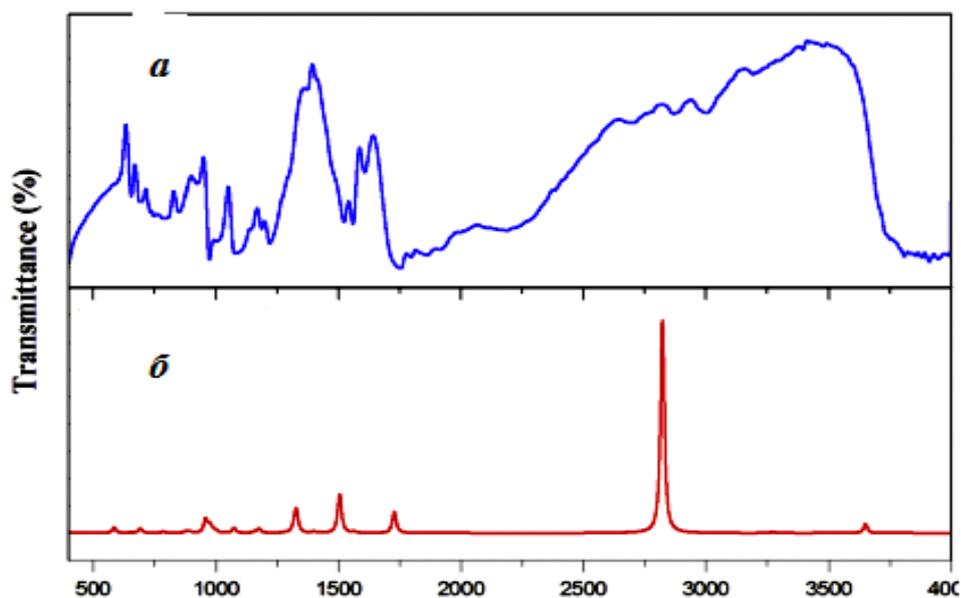


Рис. 1.6. Экспериментальный (а) и расчетный (б) ИК-спектры молекул 1H-1,2,4-триазол-4-триоксонитрата (TAN) [73].

Показано, что каждая молекула связана с тремя различными нитратными анионами через три водородных связи N-H...O и две C-H...O. Это взаимодействие происходит через два водородосвязанных контакта (N-H...O и C-H...O), что приводит к повышенной стабилизации данного соединения.

В высокочастотной области 3600-2700  $\text{см}^{-1}$  наблюдаются полосы, относящиеся к валентным колебательным группам N-H и C-H. Расчеты DFT дают частоту этих полос при 3588  $\text{см}^{-1}$  для N-H и 3217 и 3210  $\text{см}^{-1}$  для групп C-H. Спектральная область между 1394 и 949  $\text{см}^{-1}$  относится к колебаниям групп C-N. Полосы при 1643, 1584 и 1532  $\text{см}^{-1}$  в экспериментальном спектре соответствуют валентным колебаниям групп C=N и деформационным колебаниям N-H. Наконец, полосы поглощения, расположенные в низкочастотной области спектра между 896 и 634  $\text{см}^{-1}$ , относятся к деформационным колебаниям групп C-N и C-H. Расчетные значения этих полос соответствуют 942 и 649  $\text{см}^{-1}$ . Широкая полоса, расположенная при 2775  $\text{см}^{-1}$  в расчётном ИК-спектре N-1,2,4-триазол-4-имтриоксонитрата (TAN) связана с валентными колебаниями N-H...O. Аналогичные исследования по изучению ММС ряда производных пиррола с другими веществами проводились в работах [74-76]. В [77,78] показано образование H-комплексов и влияние введенных в цикл новых элементов на донорную способность групп NH по изменению их частот колебания.

### 1.5. Заключение к главе 1

В данной главе проведен анализ имеющихся в литературе данных по электронной и геометрической структуре, основным физическим, спектральным и химическим свойствам гетероциклических соединений производных триазолов и аналогичных им соединений. Из-за особенностей строения и физико-химических свойств данные гетероциклы являются биологически активными, в связи с этим они широко применяются во многих физико-химических, медико-биологических и химико-технологических процессах. Это широкое применение во многом связано с тем, что H-связи, которые образуют молекулы производных триазола, играют важную и определяющую роль во многих физико-химических, медико-биологических и химико-технологических процессах. Исследование образования водородной связи в этих соединениях, влияние изменение

электронного строения молекул на их протоноакцепторную и протоноакцепторные способности углубляет понимание физических свойств этих веществ, представляющих не только научный, но и практический интерес.

## ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Инфракрасная (колебательная) спектроскопия - это измерение взаимодействия инфракрасных лучей с веществом путем поглощения, излучения или отражения. Метод ИК-спектроскопии используется для изучения и идентификации химических веществ, тех или иных функциональных групп в твердом, жидком или газообразном состояниях. Инфракрасные спектры веществ очень специфичны и поэтому широко используются для идентификации широкого круга материалов.

Метод и техника инфракрасной спектроскопии основаны на регистрации поглощённого или отражённого от вещества электромагнитного излучения в инфракрасном диапазоне спектра [59].

Известно, что образование Н-связей между донорами (группы атомов ОН, NH, NH<sub>2</sub>, СН) и акцепторами (группы атомов С=О, С-О, С-N, С=N) протонов в различных системах приводит к низкочастотному сдвигу в их ИК-спектрах, а также к росту интенсивности и увеличению полуширины полос поглощения валентных колебаний ОН и NH [3]. Эти признаки являются прямым доказательством образования Н-связей между взаимодействующими молекулами.

Достоверность измерений спектральных параметров (частота, форма контура спектра поглощения и т.д.), а также точность расчетных данных, полученных на основании результатов эксперимента, зависят от правильной методической постановки измерительных задач. Поэтому для решения поставленных задач необходимы предварительная подготовка исследуемых объектов, выбор оптимальных методик исследования и вспомогательных приспособлений, а также выбор оптимального режима регистрации ИК-спектров поглощения.

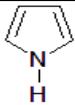
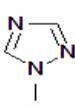
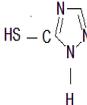
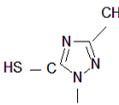
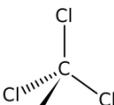
## 2.1. Исследуемые объекты и методика их приготовления

В рамках поставленных задач в работе основными объектами исследования были пятичленные гетероциклические соединения азольного ряда 1,2,4-триазол, 1,2,3-бензотриазол, 3-метил-1,2,4-триазол-5-тиол, 1,2,4-триазол-5-тиол. Причём гетероциклы 3-метил-1,2,4-триазол-5-тиол и 1,2,4-триазол-5-тиол были синтезированы авторами [79].

В табл. 2.1 приведены некоторые физико-химические характеристики всех указанных гетероциклов [82-86]. Наличие примесей определяли с помощью ИК-спектрометрически.

Таблица 2.1

Строение и некоторые свойства гетероциклов 1,2,4-триазол, 1,2,3-бензотриазол, 3-метил-1,2,4-триазол-5-тиол, 1,2,4-триазол-5-тиол

Вещество	Строение молекулы	Мол. вес.	$\mu, D$	$pK_a$	$n$	$\rho, \text{г/см}^3$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
Пиррол		67,0	1,80	16.5	1.5086	0.9698	130
1,2,4-триазол		69.1		10	-	-	250
1,2,4-триазол-тиол-5		101,1	-	-	-	-	222
3-метил-1,2,4-триазол-тиол-5		116,1	-	-	-	-	263
1,2,3-бензотриазол		119,3	4,07	8,57	-	1.36	350
Четыреххлористый углерод		153,4	0	-	1,4602	1,6	360

В обычных условиях исследуемые вещества находятся в твёрдом кристаллическом состоянии. При анализе жидких растворов исследуемые растворители брались марки ХЧ и ЧДА, которые подвергались дополнительной очистке [80,81]. неполярным растворителем служил четыреххлористый углерод (CCl<sub>4</sub>). Измерения спектров чистых соединений проводились методом прессования таблеток с KBr [87,88].

## 2.2. Методика регистрации и обработка ИК-спектров поглощения

Инфракрасные спектры производных триазолов были получены с помощью спектрофотометра IRAffinity-1 с преобразованием Фурье (FT-IR) при комнатных условиях в диапазоне длин волн 4000–400 см<sup>-1</sup>. Подробная информация о спектрофотометре IRAffinity-1 с Фурье-преобразованием приведена в работах [89,90].

Основными характеристиками ИК-спектров молекул являются положение максимумов полос поглощения, интенсивность и ширина полос. Эти параметры, а также их поведение под действием внешних и внутренних факторов позволяют получать информацию о строении комплексов, ассоциатов и оценивать их термодинамические характеристики. К образованию комплексов типа R<sub>1</sub>A-H<sup>···</sup>BR<sub>2</sub> полярными группами А-О (О-Н, N-Н и группами В (О-С, N=C, S=O), имеющими неподелённую пару электронов, наиболее чувствительными являются полосы поглощения валентных колебаний групп А-Н. Эти колебания не связаны с другими колебаниями, то есть являются характеристическими. Сдвиг полос в области низких частот и значительное увеличение их интенсивности являются основными спектральными признаками образования комплексов R<sub>1</sub>A-H<sup>···</sup>BR<sub>2</sub> [3,91].

Для получения сведений о межмолекулярных взаимодействиях определялись положения каждого максимума исследуемых полос поглощения валентных колебаний NH-групп гетероциклических соединений. Образцы

исследуемых гетероциклов предварительно сильно разбавлялись в четыреххлористом углероде для получения достаточного количества мономерных молекул. После этого в эти бинарные растворы добавляли различные количества протонакцепторных соединений.

В случае несимметричного и сложного контура спектра поглощения частота основного максимума определялась по величине первого момента спектра, так называемому «центру тяжести спектра»  $\nu$ :

$$\nu = \sum D_i \nu_i / \sum D_i, \quad (1)$$

где  $D_i$ -величина оптической плотности на частоте  $\nu_i$ . За конечный результат принимались данные, полученные усреднением результатов двух-трёх измерений (среднее арифметическое). Положение и ширина узких и одиночных полос определялись с точностью  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$ , а для сложных полос с широким максимумом  $\pm 5 \text{ см}^{-1}$ .

### **2.3. Определение молекулярной структуры и расчет ИК-спектров методом квантовой химии**

Для проведения расчетов методом квантовой химии необходим комплекс программ при работе с многоатомными молекулами. На практике квантовая химия, теория функционала плотности широко используются в практике расчёта ИК-спектров, потому, что колебательный анализ необходим для характеристики и стационарных структур, а также в термодинамике и кинетике реакций. Однако диапазон систем, которые можно обрабатывать с помощью теории функционала плотности, ограничен нежелательно высокими вычислительными затратами.

Первым шагом любого квантово-химического расчета является оптимизация геометрии молекулы. Как правило, оптимизация выполняется на изолированной молекуле с учетом невзаимодействующей системы в газовой фазе. Исходная структура берётся либо из литературы, либо из эмпирической модели силового поля. Оптимизация геометрии начинается с

самосогласованного решения уравнения Кона-Шэма для исходной геометрии. В данной программе для искомой геометрии молекулы определяется минимум полной энергии молекулы.

Точно решить уравнение Шредингера для сложной молекулы очень трудно. В связи с этим это уравнение решается приближенно. Поскольку существуют различные приближения решения уравнения Шредингера, то необходимо выбрать наиболее адекватный метод решения.

В данной работе для решения уравнения Шредингера нами был выбран метод теории функционала плотности. В этой программе решение уравнения Шредингера начинается с задания первоначальной структуры молекулы. Вычисление частот нормальных колебаний производных триазолов и построение их ИК-спектров проводилось по комплексу программ для расчета колебательных спектров многоатомных молекул [41,58].

#### **2.4. Заключение к главе II**

Достоверность спектроскопических результатов и физические выводы, сделанные на их основе, определяются точностью измеряемых физических величин, характеризующих процессы в конденсированных средах. В работе спектроскопические исследования были проведены на высококачественных и чувствительных современных спектральных приборах и по хорошо апробированной методике регистрации ИК-спектров. Прделанная обширная методическая работа позволила получить надёжные результаты, на основе которых был произведён расчет геометрических и спектроскопических параметров молекул производных триазолов.

## **ГЛАВА III. ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИАЗОЛА НА ИХ СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ**

В настоящей главе приводятся результаты квантово-химических расчётов структуры и ИК-спектров производных триазола в зависимости от исходной геометрической структуры молекул в газовой, жидкой и твёрдой фазах. При этом особое внимание уделено изменению параметров полосы валентного колебания N-H, поскольку именно полосы N-H колебаний наиболее эффективны и информативны при изучении свойств H-комплексов молекул производных триазола.

### **3.1. Определение структуры и расчет колебательных спектров производных триазола методом квантовой химии (газовая фаза)**

В данном разделе приведены результаты квантово-химического расчёта молекулярной структуры, геометрических параметров, зарядов на атомах и колебательных спектров производных триазола (1.2.4-триазол, 1.2.3-бензотриазол) [92,93,95,96]. Квантово-химические расчёты были проведены методом функционала электронной плотности B3LYP/6-31++G(d, p) с использованием комплекса программ Gaussian [97-99].

Первым шагом на этом пути было установление химической структуры веществ. Геометрия молекулы включает в себя общую форму молекулы, длины связей, валентные углы, двугранный угол или угол кручения и любые другие геометрические параметры, которые определяют положение каждого атома в молекуле.

### 3.1.1. Экспериментальные и расчётные ИК-спектры 1,2,4-триазола

На рис. 3.1 и в табл. 3.1 приведены наиболее оптимизированные структурные параметры (длины связей, углы связей и двугранные углы) 1,2,4-триазола.

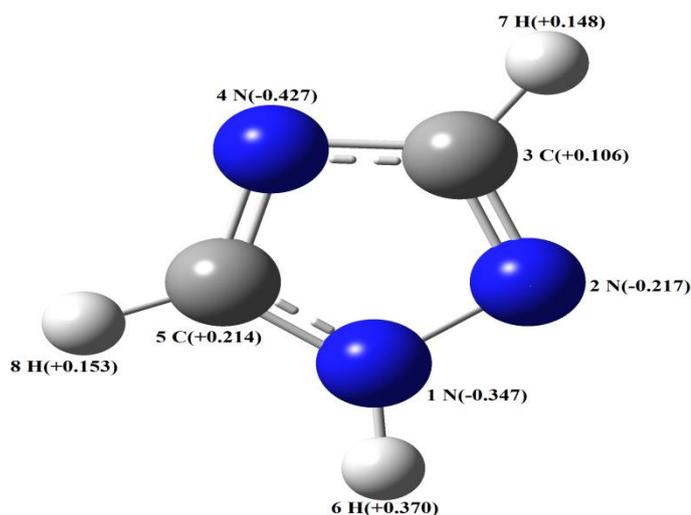


Рис.3.1. Молекулярная структура и заряды на атомах в молекуле 1,2,4-триазол.

Таблица 3.1

Параметры молекулярной структуры 1,2,4-триазола

Связь	Длина связи, Å	Валентный угол, град	Значение угла, град.	Двухгранный угол	Значение угла, град.
R(1,2)	1,3404	A(2,1,5)	109,8007	D(5,1,2,3)	-0,0001
R(1,5)	1,33	A(2,1,6)	120,7313	D(6,1,2,3)	180,0000
R(1,6)	0,9926	A(5,1,6)	129,4681	D(2,1,5,4)	0,000
R(2,3)	1,295	A(1,2,3)	102,5604	D(2,1,5,8)	180,0
R(3,4)	1,3553	A(2,3,4)	114,7814	D(6,1,5,4)	179,9997
R(3,7)	1,0693	A(2,3,7)	122,131	D(6,1,5,8)	-0,0004
R(4,5)	1,2988	A(4,3,7)	123,0876	D(1,2,3,4)	0,0001

R(5,8)	1,0704	A(3,4,5)	102,6639	D(1,2,3,7)	180,0000
		A(1,5,4)	110,1937	D(2,3,4,5)	0,000
		A(1,5,8)	123,4456	D(7,3,4,5)	180,0000
		A(4,5,8)	126,3608	D(3,4,5,1)	0,000
				D(3,4,5,8)	-179,9999

**Примечание:**  $R(i,j)$  - связь между атомами  $i$  и  $j$ ;  $A(i,j,k)$  – валентные углы между связями, образованными, соответственно, атомами  $i, j$  и  $j,k$ ;  $D(i,j,k,l)$  - двухгранные углы между плоскостями, проходящими, соответственно, через тройку атомов  $i,j,k$  и  $j,k,l$ .

Из данных табл. 3.1 следует, что величины всех двугранных углов составляют  $180^\circ$ . Это означает, что все атомы молекулы 1,2,4-триазола лежат в одной плоскости, т.е. эта молекула имеет плоскую структуру.

Когда известны данные о молекулярной структуре и наборе силовых констант соединения, то можно вычислить частоты всех его колебаний. Расчет ИК-спектров проводился в рамках теории колебательных спектров сложных молекул с использованием созданной на ее основе комплексной программы LEV-100 и фрагментного метода [41-58]. На основе рассчитанных спектральных параметров было проведено полное отнесение экспериментальных полос поглощения и дана интерпретация всех фундаментальных колебаний [92, 93]. Результаты расчета частот нормальных колебаний и их отнесение приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2.

Частоты нормальных колебаний молекулы 1,2,4-триазола и их отнесение.

$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение	$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение
3510	$q_{NH}$	1189	$\beta_{N-N-H}, \beta_{C-N-H}, \beta_{N-C-H}$
3142	$q_{CH}$	1152	$\beta_{N-N-H}, \beta_{C-N-H},$
3138	$q_{CH}$	1089	$\beta_{N-N-H}, \beta_{C-N-H}$

1514	$\beta_{N-N-H}, \beta_{C-N-H}, \beta_{N-C-H}$	1037	$\beta_{N-C-H}, \beta_{C-C-H}$
1498	$\beta_{C-N-H}, \beta_{N-C-H}, \gamma_{C-N-C}$	927	$\rho_{NH}, \rho_{CH}$
1447	$\beta_{N-N-H}, \beta_{C-N-H}, \beta_{N-C-H}$	882	$\gamma_{N-N-C}, \gamma_{C-N-C},$
1377	$\beta_{N-C-H}, \gamma_{C-N-C}$	851	$\gamma_{N-C-N}, \gamma_{C-N-C}$
1285	$\rho_{CH}$	663	$\chi, \rho_{CH}$
1257	$\rho_{CH}, \chi$	541	$\rho_{CH}, \chi$

**Примечание:**  $\rho$  – валентные колебания N–H, C–H;  $\beta$  – деформационные колебания углов N–C–H, C–N–H;  $\gamma$  – деформационные колебания углов C–N–C, N–N–C, C–N–C;  $\rho_{CH}$  – неплоская колебательная координата выхода из плоскости связи C–H,  $\chi$  – колебания двугранных углов.

На рис. 3.2 приведены экспериментальный и теоретический ИК-спектры 1,2,4-триазола в области частот 4000-500  $\text{см}^{-1}$ .

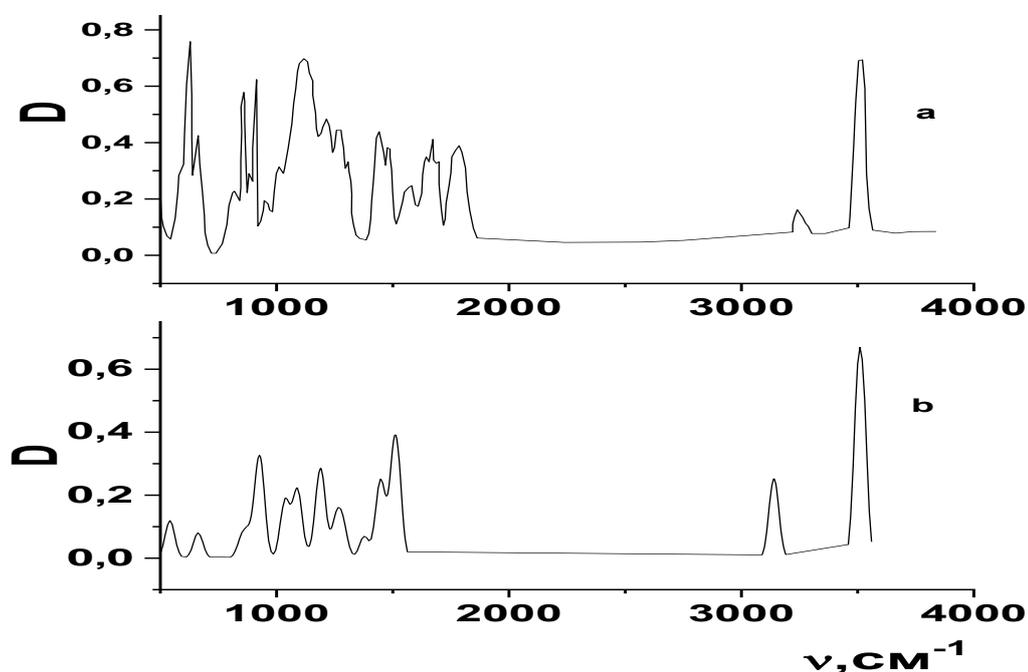


Рис. 3.2. Экспериментальный [65] (а) и теоретический (б) ИК-спектры 1,2,4-триазола [92].

В табл. 3.3 приведено сравнение частот максимумов полос поглощения в экспериментально наблюдаемом и расчётном ИК-спектрах 1,2,4-триазола. Как видно из рис. 3.2 и табл. 3.3, расчётный ИК-спектр хорошо описывает экспериментальный спектр 1,2,4-триазола: значения максимумов полос поглощения в экспериментальных и теоретических спектрах для большинства полос достаточно близки. Однако следует отметить, что интенсивности некоторых полос, в частности полос на 3141, 883 и 842  $\text{см}^{-1}$ , значительно разнятся.

Таблица 3.3

Сравнение частот максимумов полос поглощения экспериментального и расчётного ИК-спектров 1,2,4-триазола.

Эксперимент	Расчёт	Эксперимент	Расчет
$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$
3511	3510	1103	1089
3140	3142	1040	1037
1503	1514	970	927
1430	1447	883	882
1360	1377	842	851
1280	1285	678	663
1260	1257	538	541
1155	1189		

Таким образом, близость большинства расчётных частот максимумов полос поглощения с экспериментально наблюдаемыми означает, что выбранные силовые поля и электрооптические параметры, несомненно, могут быть использованы в дальнейшем для расчётов колебательных спектров производных триазола.

### 3.1.2. Экспериментальный и теоретический ИК-спектры 1,2,3-бензотриазола

Аналогичный расчёт молекулярной структуры, частот колебаний и величин зарядов был проведен и для молекул 1,2,3-бензотриазола. В табл. 3.4 представлены расчётные геометрические параметры в естественных координатах (длины связей, валентные и двухгранные углы), а на рис. 3.3 показана молекулярная структура 1,2,3-бензотриазола [92,93].

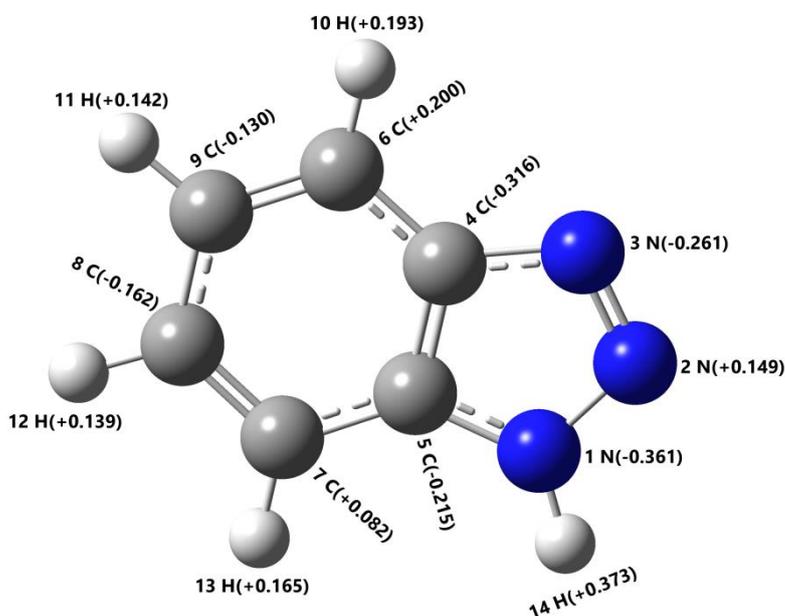


Рис. 3.3. Молекулярная структура и заряды на атомах в молекуле 1,2,3-бензотриазола.

Таблица 3.4

Параметры молекулярной структуры 1,2,3-бензотриазола

Связь	Длина связи, Å	Углы	Значение угла, град.	Двухгранные углы	Значение двухгранного угла, град
R(1,2)	1.3316	A (2,1,5)	110.42	D (5,1,2,3)	-0.0393
R(1,5)	1.3556	A (2,1,14)	119.1499	D (14,1,2,3)	-179.8976
R(1,14)	0.9923	A (5,1,14)	130.43	D (2,1,5,4)	0.0321
R(2,3)	1.2531	A (1,2,3)	109.9034	D (2,1,5,7)	-180.031
R(3,4)	1.375	A (2,3,4)	108.5559	D (14,1,5,4)	179.8695

R(4,5)	1.3838	A (3,4,5)	108.0774	D (14,1,5,7)	-0.1936
R(4,6)	1.4004	A (3,4,6)	130.8203	D (1,2,3,4)	0.0281
R(5,7)	1.4013	A (5,4,6)	121.1023	D (2,3,4,5)	-0.0076
R(6,9)	1.3708	A (1,5,4)	103.0433	D (2,3,4,6)	180.0224
R(6,10)	1.0743	A (1,5,7)	134.6629	D (3,4,5,1)	-0.0151
R(7,8)	1.3716	A (4,5,7)	122.2937	D (3,4,5,7)	180.038
R(7,13)	1.0745	A (4,6,9)	117.1685	D (6,4,5,1)	179.9584
R(8,9)	1.4158	A (4,6,10)	120.8261	D (6,4,5,7)	0.0114
R(8,12)	1.0754	A (9,6,10)	122.0054	D (3,4,6,9)	180.0348
R(9,11)	1.0748	A (5,7,8)	116.0792	D (3,4,6,10)	-0.0339
		A (5,7,13)	121.6494	D (5,4,6,9)	-0.0015
		A (8,7,13)	122.2714	D (5,4,6,10)	-180.0006
		A (7,8,9)	122.1354	D (1,5,7,8)	-179.9422
		A (7,8,12)	119.1726	D (1,5,7,13)	0.0654
		A (9,8,12)	118.692	D (4,5,7,8)	-0.015
		A (6,9,8)	121.2209	D (4,5,7,13)	179.9927
		A (6,9,11)	119.9494	D (4,6,9,8)	-0.004
		A (8,9,11)	118.8297	D (4,6,9,11)	180.0003
				D (10,6,9,8)	179.9951
				D (10,6,9,11)	-0.0006
				D (5,7,8,9)	0.0093
				D (5,7,8,12)	-179.9968
				D (13,7,8,9)	-179.9982
				D (13,7,8,12)	-0.0044
				D (7,8,9,6)	-0.0001
				D (7,8,9,11)	179.9956
				D (12,8,9,6)	-179.994

Частоты нормальных колебаний молекул 1,2,3-бензотриазола и их отнесение представлены в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Частоты нормальных колебаний молекулы  
1,2,3-бензотриазола и их отнесение.

$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Отнесение	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Отнесение
3549	$\nu\text{NH}$	1129	$\delta\text{NH} + \delta\text{CH}$
3066	$\delta\text{NH} + \nu_{\kappa}$	1107	$\delta\text{NH} + \delta\text{CH}$
3022	$\delta\text{NH} + \nu_{\kappa}$	1070	$\delta\text{CH}$
1634	$\delta\text{NH} + \nu_{\kappa}$	1038	$\delta\text{CH}$
1597	$\delta\text{NH} + \nu_{\kappa}$	977	$\delta\text{CH}$
1533	$\delta\text{NH} + \delta\text{CH}$	937	$\delta\text{CH}$
1503	$\delta\text{CH} + \nu_{\kappa}$	873	$\delta\text{CH}$
1473	$\delta\text{NH} + \delta\text{CH}$	832	$\delta\text{CH} + \nu\text{CH}$
1409	$\delta\text{NH} + \delta\text{CH}$	808	$\delta\text{CH} + \nu\text{CH}$
1374	$\delta\text{NH} + \delta\text{CH}$	770	$\gamma\text{CH} + \delta\text{NH}$
1344	$\delta\text{CH}$	730	$\delta\text{CH}$
1299	$\delta\text{CH}$	689	$\delta\text{CH} + \nu_{\kappa}$
1246	$\delta\text{CH}$		
1201	$\delta\text{CH}$		
1196	$\delta\text{CH}$		
1159	$\delta\text{CH}$		

В табл. 3.6 приведено сравнение частот максимумов полос поглощения в экспериментальном и расчётном ИК-спектрах 1,2,3-бензотриазола.

Сравнение частот максимумов полос поглощения в экспериментальном и расчётном ИК-спектрах 1,2,3-бензотриазола.

Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет
$\nu$ , см <sup>-1</sup>			
3550	3549	1128	1129
3145	3066	1099	1107
3086	3022	1082	1070
1624	1634	1024	1038
1597	1597	981	977
1506	1503	948	937
1469	1473	900	873
1411	1409	767	770
1384	1374	744	730
1354	1344	630	689
1303	1299	570	652
1269	1246		
1207	1201		
1147	1159		

Таким образом, для молекул 1,2,3-бензотриазола, также как и для молекул 1,2,4-триазола, имеет место близость большинства расчётных частот максимумов полос поглощения и экспериментально наблюдаемых, что также может свидетельствовать в пользу применения выбранных силовых полей и электрооптических параметров для расчётов колебательных спектров производных триазола.

Из полученных данных видно, что в газовой фазе, т.е., в среде, где нет взаимодействия с окружением, частоты полос поглощения N-H колебания молекул 1,2,4-триазола и 1,2,3-бензотриазола отличаются как в

эксперименте, так и в расчёте (соответственно  $3511\text{ см}^{-1}$  и  $3550\text{ см}^{-1}$ ). Это различие наглядно демонстрирует влияние введения различных структурных элементов в азольное кольцо. Например, для молекул пиррола в газовой фазе частота полос поглощения N-H-колебаний составляет  $3503\text{ см}^{-1}$  [94].

Различие в частотах колебаний свободных молекул 1,2,4-триазола и 1,2,3-бензотриазола происходит за счет различия индукционного и мезомерного влияния введенных структурных фрагментов на равновесную электронную конфигурацию групп N-H. При этом происходит разное смещение электронного облака групп N-H исходного пиррольного кольца в сторону введенных заместителей. Из полученных данных следует, что общая электронная пара связи N-H молекул 1,2,4-триазола смещается больше, чем у молекул 1,2,3-бензотриазола в сторону гетероатома азота, вследствие чего уменьшается силовая константа, и, следовательно, частота колебаний.

### **3.2. Влияние изменения электронной и геометрической структуры производных триазола на их спектральные свойства (жидкая фаза)**

Для исследования электронной и геометрической структуры производных триазола в жидкой фазе были выбраны растворы 1,2,4-триазола и 1,2,3-бензотриазола [100] в неполярном четырёххлористом углероде  $\text{CCl}_4$ . В таком растворе молекулы растворённого вещества испытывают лишь ван-дер-ваальсовое воздействие молекул среды (неполярного растворителя), поэтому исследование влияния электронной и геометрической структуры на спектральные свойства производных триазола в жидкой фазе вполне корректно [101].

На рис. 3.4 представлены ИК-спектры поглощения родственных гетероциклических соединений азольного ряда в области валентных колебаний групп N-H свободных молекул. Видно, что полоса, обусловленная валентными колебаниями групп N-H свободных молекул, является узкой, симметричной и одиночной. Из рисунка видно, что замещение заместителей в пиррольном кольце заметно влияет на положение частоты колебания N-H-

групп свободных молекул. Так, для молекулы 1,2,3-бензотриазола она составляет  $3462 \text{ см}^{-1}$  а для молекулы 1,2,4-триазола -  $3422 \text{ см}^{-1}$ , в то время как газовой фазе составляли  $3550 \text{ см}^{-1}$  и  $3511 \text{ см}^{-1}$ , соответственно.

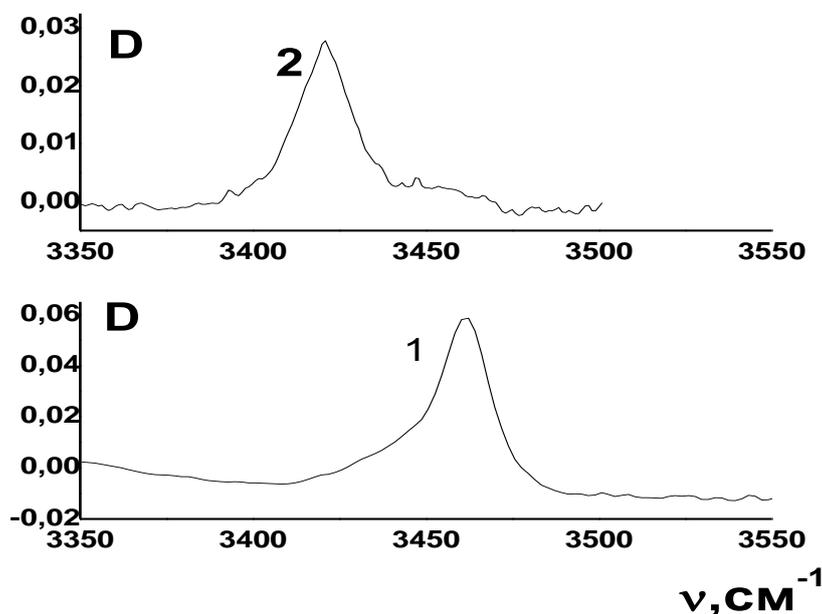


Рис. 3.4. Форма и положение полосы поглощения валентного колебания N-H-групп ( $\nu_{\text{NHсв}}$ ) свободных молекул 1,2,3-бензотриазола (1) и 1,2,4-триазола (2) [100].

Различие частот колебаний свободных молекул в жидкой фазе аналогично газовой фазе – максимум полосы N-H- колебаний для молекулы 1,2,4-триазола находится на меньшей частоте, чем для молекулы 1,2,3-бензотриазола. Однако в жидкой фазе для обеих молекул наблюдается сдвиг полосы поглощения N-H-колебаний в сторону меньших частот-  $89 \text{ см}^{-1}$  (1,2,4-триазол) и  $88 \text{ см}^{-1}$  (1,2,3-бензотриазол). Наличие сдвига является типичным проявлением влияния ван-дер-ваальсового (универсального) воздействия на частоту колебательного спектра [102]. Различие в положении максимумов полос для изученных молекул объясняется также, как и различие в газовой фазе: разное влияние индукционного и мезомерного эффектов на равновесную электронную конфигурацию N-H-групп. Следует заметить,

что спектр исходной молекулы пиррола в нейтральной среде имеет частоту N-H-колебаний  $3403 \text{ см}^{-1}$  [94], а в газовой фазе  $3503 \text{ см}^{-1}$ , т.е. претерпевает сдвиг на  $100 \text{ см}^{-1}$ .

Поскольку общая электронная пара связей N-H молекул 1,2,4-триазола смещена в сторону гетероатома азота больше, чем у молекул 1,2,3-бензотриазола ( $\nu_{\text{NH}} = 3422 \text{ см}^{-1}$  и  $3462 \text{ см}^{-1}$ , соответственно), то можно ожидать, что такое изменение электронной плотности на атоме водорода может способствовать более высокой протонодонорной способности этой молекулы, т.е. более эффективному образованию межмолекулярной водородной связи. Далее будут представлены экспериментальные результаты проверки этого предположения.

### **3.3. Влияние изменения электронной и геометрической структур на спектральные свойства производных триазола (твёрдая фаза)**

Наличие межмолекулярных водородных связей в 1,2,4-триазоле надёжно установлено в [65], поэтому экспериментальное обнаружение влияния изменения электронной и геометрической структуры на эффективность образования H-связей в производных триазола в твёрдой фазе представляется возможным.

В связи с этим нами были проведены опыты по изучению влияния изменения электронной и геометрической структуры производных триазола на его спектральные свойства [103]. Особое внимание было уделено анализу спектров валентных колебаний N-H-связей, которые надёжно регистрируются и чувствительны к изменению структуры молекулы. Измерения спектров исследованных соединений проводились в твёрдом состоянии в виде таблеток с KBr [87,88].

На рис. 3.5 представлены ИК-спектры поглощения твёрдофазных: 1) - 3-метил-1,2,4-триазол-тиол-5, 2) - 1,2,4-триазол-тиол-5, 3) - 1,2,4-триазол, 4) - 1,2,3-бензотриазол в диапазоне частот  $3500\text{-}2000 \text{ см}^{-1}$ .

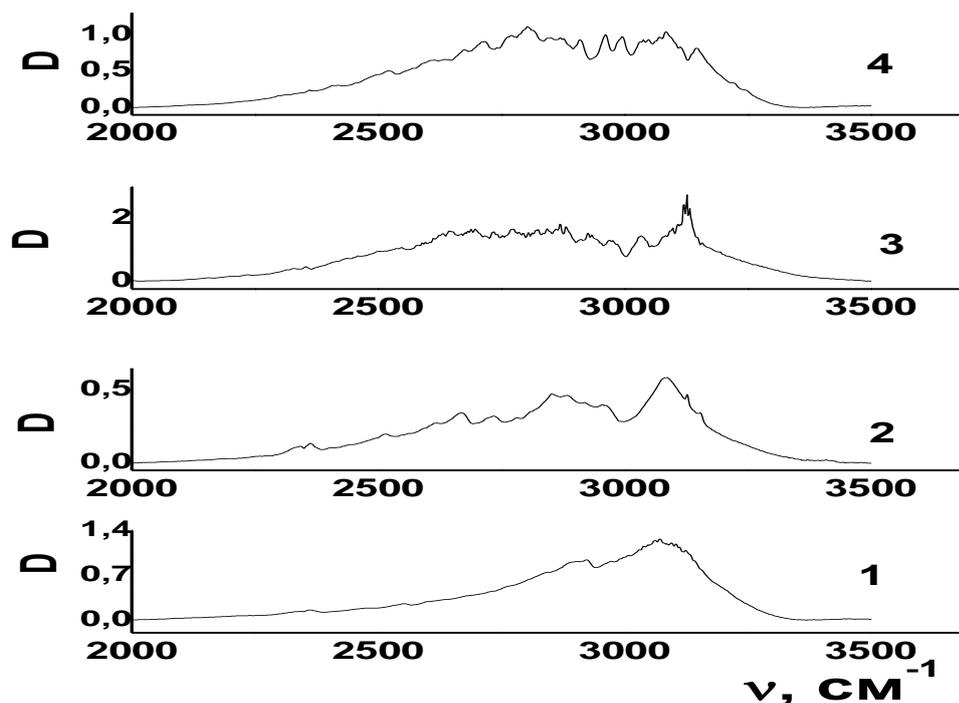


Рис. 3.5. ИК-спектры поглощения производных триазолов в области 3500-2000  $\text{cm}^{-1}$ : 1 - 3-метил-1,2,4-триазол-тиол-5, 2 - 1,2,4-триазол-тиол-5, 3 - 1,2,4-триазол, 4 - 1,2,3-бензотриазол.

Как видно из приведённых спектров, полосы поглощения в соединениях 3-метил-1,2,4-триазол-тиол-5, 1,2,4-триазол-тиол-5, 1,2,4-триазол и 1,2,3-бензотриазол в области 2000–3600  $\text{cm}^{-1}$  представляют собой очень широкие полосы со сложной структурой. Наличие сдвига положения максимума полосы поглощения колебаний N-H-связей в область низких частот и её уширение является надёжным проявлением образования H-связей [91]. Также надёжно установлено, что больший низкочастотный сдвиг соответствует более сильным H-связям.

Таким образом, проявление в спектрах молекул производных триазола колебаний N-H в твёрдой фазе в более низкочастотной, чем у мономерного состояния в жидкой фазе, области свидетельствует о том, что в твёрдом состоянии молекулы производных триазола образуют водородную связь. Особо следует заметить, что контур полосы N-H на низкочастотном крыле достигает 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Это означает, что сдвиг частоты полосы N-H-колебаний

относительно таковой для мономера составляет  $\sim 1450 \text{ см}^{-1}$ . Если принять, что сдвиг полосы N-H-колебаний обусловлен образованием H-связей, то можно оценить величину энтальпии их образования  $\Delta H$ , воспользовавшись формулой  $\Delta\nu = 9,5 (\Delta H)^2 + 38$  [104]. Её величина для молекулы 1,2,4-триазола составляет  $\sim -12$  ккал/моль.

Природа ширины полос может объясняться проявлением Ферми-резонанса, обусловленного взаимодействием N-H-колебаний с различными обертонами молекул производных триазола и с образованием ассоциатов более высокого порядка, чем димеры [105]. Образование ассоциатов более высокого порядка может быть связано с наличием в ряду соединений 3-метил-1,2,4-триазол-тиол-5, 1,2,4-триазол-тиол-5, 1,2,4-триазол и 1,2,3-бензотриазол более открытых атомов азота в положении 2 или 4 (рис. 3.6).

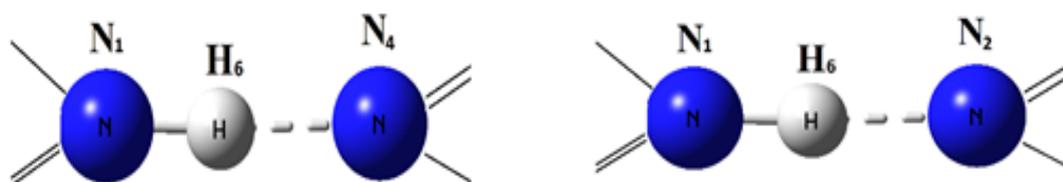


Рис. 3.6. Предположительная схема образования H-комплексов в соединениях 1 – 4.

Величины первых моментов (центров тяжести) спектров N-H приведены в табл. 4.1. Наблюдаемые различия центров тяжести частот колебаний N-H-групп молекул производных триазола связаны с тем, что введение структурных фрагментов в исходное пиррольное кольцо оказывает индукционное и мезомерное влияние на равновесную электронную конфигурацию данных групп [106,107]. Среди введённых в исходное пиррольное кольцо структурных фрагментов наибольшее влияние на равновесную электронную конфигурацию групп N-H оказывают атомы азота и бензольный цикл в соединениях 4 и 3 [108]. Меньшее влияние оказывают

атомы азота и тиольная группа в соединении 2; еще в меньшей степени-радикальные группы  $\text{CH}_3$ , атомы N и тиольная группа в соединении 1.

На рис. 3.7 представлены ИК-спектры : 1)-3-метил-1,2,4-триазол-тиол-5, 2) -1,2,4-триазол-тиол-5, 3)-1,2,4-триазол, 4)-1,2,3-бензотриазол в области  $1700-400 \text{ см}^{-1}$ . Из рисунка видно, что введение новых структурных элементов влияет и на частоту деформационных и кольцевых колебаний. У всех исследованных соединений в области  $1700-400 \text{ см}^{-1}$  были обнаружены полосы, различающиеся по частоте и интенсивности.

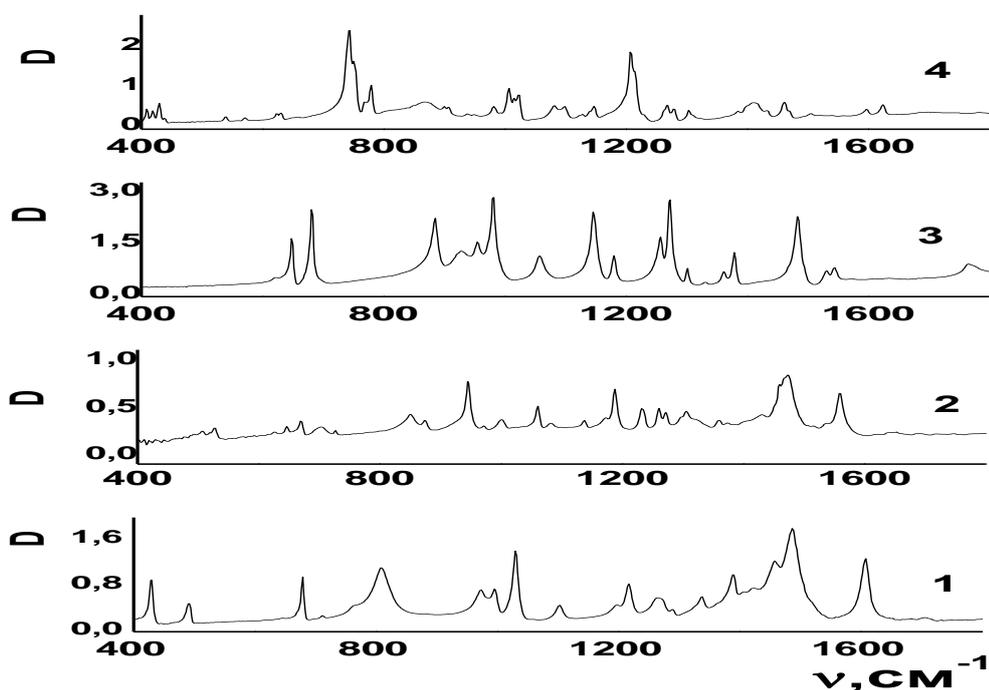


Рис. 3.7. ИК-спектры поглощения 1)-3-метил-1,2,4-триазол-тиол-5, 2)-1,2,4-триазол-тиол-5, 3)-1,2,4-триазол, 4)-1,2,3-бензотриазол в области  $1700-400 \text{ см}^{-1}$ .

Среди полос, которые находятся в спектральном диапазоне  $1600-400 \text{ см}^{-1}$ , наиболее чувствительными к изменению структуры молекулы оказались полосы деформационных  $\delta\text{NH}$ ,  $\delta\text{CH}$  и кольцевых колебаний. В табл. 3.7 приведены положения частот максимумов полос поглощения указанных соединений. В разделе 3.2 было замечено, что для молекул 1,2,4-триазола можно ожидать более эффективное образование Н-связей при

самоассоциации, чем молекул 1,2,3-бензотриазола, поскольку для этой молекулы наблюдается меньшая частота NH-колебаний, что означает большую донорную способность.

Таблица 3.7

Спектроскопические параметры аналитических полос поглощения исследованных соединений.

1 3-метил-1.2.4- триазол-тиол- 5	2 1.2.4- триазол- тиол-5	3 1.2.4- триазол	4 1.2.3- бензотриазол	Отнесение
$\nu \text{ см}^{-1}$	$\nu \text{ см}^{-1}$	$\nu \text{ см}^{-1}$	$\nu \text{ см}^{-1}$	
2904	2861	2826	2825	$\nu\text{NH}_{acc}$
1608	-	1631 сл	1624	$\delta\text{NH} + \nu_{\kappa}$
-	1560	1544 (1531)	1597	$\delta\text{NH} + \nu_{\kappa}$
-	1516	-	1506	$\delta\text{NH} + \nu_{\kappa}$
1487 (1458)	1473 (1460)	1481	1462 (1469)	$\delta\text{NH} + \delta\text{CH}$
1423	1431	-	1433 (1411)	$\delta\text{NH} + \delta\text{CH}$
1388	1373	1379 (1361)	1384	$\delta\text{CH} + \nu_{\kappa}$
1338	1305 (1319,1298)	1330	1303	$\delta\text{NH} + \delta\text{CH}$
1263	1271	1302	-	$\delta\text{CH}$
-	1261 (1232)	1273 (1255)	1278 (1269)	$\delta\text{CH}$
1217	-		1207 (1213)	$\delta\text{CH}$
1197	1188	1180	-	$\delta\text{CH}$
1103	1172	1147	1147	$\delta\text{CH}$
1030	1138	1057	1128	$\delta\text{CH} + \nu\text{CH}$
-	1082	-	1099 (1082)	$\delta\text{CH} + \nu\text{CH}$
995	1060	-	1024 (1014,1006)	$\delta\text{CH}$

974	1001	981 (975)	981	$\delta\text{CH}$
-	972 (945)	954	948	$\delta\text{CH} + \nu_{\kappa}$
-	873 (850)	883	906 (900)	$\delta\text{CH}$
711	727	-	779 (767)	
-	704	680	744	$\gamma\text{CH} + \delta\text{NH}$
679	669	648	630 (623)	$\nu\text{CNC}$
-	526	-	570	$\nu\text{CNC}$
490	476	-	433 (430)	
428	430	-	418	

Однако из полученных данных следует, что для молекул 1,2,4-триазола низкочастотный сдвиг в относительных единицах ( $(\nu_m - \nu_{as}) / \nu_m$ ,  $\nu_m$  – частота мономера;  $\nu_{as}$  – частота ассоциата) составляет 0,174, а для молекул 1,2,3-бензотриазола низкочастотный сдвиг составляет 0,184. Отсюда следует, что эффективность самоассоциации молекул 1,2,4-триазола по крайней мере не больше (в пределах экспериментальной погрешности определения величины первого момента  $M_1$ ), чем для молекул 1,2,3-бензотриазола, т.е. ожидаемая большая эффективность образования Н-связей для этой молекулы не имеет места. Это означает, что для понимания природы образования Н-связей в твёрдом состоянии для молекул производных триазола нужно учитывать влияние дополнительных факторов.

#### **3.4. Экспериментальные и вычисленные частоты максимумов полос поглощения ИК-спектров производных триазола**

В табл. 3.8 представлены данные экспериментальных и вычисленных частот максимумов полос поглощения в ИК-спектрах производных триазола. Из таблицы видно, что большинство рассчитанных частот максимумов полос поглощения достаточно близко к экспериментальным.

Экспериментальные и вычисленные частоты максимумов  
полос поглощения молекул производных триазола.

1,2,4-триазол		1,2,3-бензотриазол		3-метил-1,2,4-триазол-тиол-5		1,2,4-триазол-тиол-5	
Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет
$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$				
3511	3510	3550	3549	3450	3445	3262	3261
3140	3142	3145	3066	2974	2971	2997	3050
3137	3138	3086	3022	2856	2875	2916	2928
1503	1514	1506	1503	1609	1606	1597	1743
1430	1403	1409	1473	1487	1515	1580	1708
1360	1377	1384	1344	1458	1465	1504	1502
1280	1311	1303	1299	1338	1337	1315	1310
1260	1257	1269	1246	1265	1277	1261	1279
1155	1189	1147	1196	1103	1101	1209	1170
1103	1152	1099	1070	995	984	1107	1134
1040	1089	1082	1038	916	911	1026	1000
970	927	948	977	810	798	966	912
883	882	900	937	712	709	851	748
842	851	767	808	679	653	532	502
678	663	744	770			459	469
623	599	570	652				

Как уже указывалось выше, эта близость может означать, что выбранное силовое поле и электрооптические параметры могут быть использованы для расчёта колебательных спектров димеров и других более сложных образований молекул производных триазола, например, его кристаллов, что в

дальнейшем может позволить выявить влияние водородных связей на колебательные спектры этих соединений.

Использование параметров силового поля и электрооптических параметров триазола могут быть полезны при расчете колебательных спектров этих соединений, а полученные результаты в будущем могут способствовать правильной интерпретации ИК-спектров гетероциклических соединений.

### 3.5. Заключение к главе III

Экспериментально и квантово-химически рассмотрены ИК спектры поглощения ряда производных триазолов в области волновых чисел от 400 - 4000  $\text{см}^{-1}$  в газовой, жидкой и твёрдой фазах. Изменения структуры молекул путем присоединения к пиррольному кольцу структурных элементов разной природы проявляется в изменении спектроскопических характеристик исследованных соединений в спектральном диапазоне 400-4000  $\text{см}^{-1}$ .

При введении в пиррольное кольцо различных заместителей, происходит изменение частоты валентных колебаний групп NH, обусловленное изменением силовой константы из-за смещения орбиталей неподелённой пары электронов гетероатома азота группы N-H в сторону вводимых структурных элементов. Среди вводимых в исходное пятичленное соединение (пиррол) структурных элементов ароматического характера наибольшее влияние на равновесную электронную конфигурацию групп N-H оказывают атомы азота и бензольный цикл, меньшую – атомы азота и тиольная группа.

Методом функционала электронной плотности вычислены молекулярная структура производных триазолов и их ИК-спектры. Совпадение вычисленных частот максимумов полос поглощения с экспериментальными и качественное совпадение экспериментального и

расчётного ИК-спектров свидетельствует о том, что выбранные в работе силовое поле и электрооптические параметры могут быть применены при расчётах колебательных спектров димеров и более сложных образований молекул производных триазола, а также их кристаллов.

## **ГЛАВА IV. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИАЗОЛОВ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ИХ СТРУКТУРЫ**

Известно, что гетероциклические соединения, в том числе и производные триазола, являются амфотерными, то есть они обладают как протоноакцепторными, так и протонодонорными свойствами, т.е. могут проявлять как кислотные, так и основные свойства. Эти свойства приводят к самоассоциации молекул в чистых веществах и образованию Н-комплексов различного состава и строения. В данной главе приводятся результаты исследований влияния изменения электронной и геометрической структуры триазолов на их протонодонорную и протоноакцепторную способность.

### **4.1. Влияние электронного и геометрического строения производных триазолов на их протонодонорную способность**

ИК-спектры разбавленных растворов триазольных гетероциклов в неполярном четыреххлористом углеводе при концентрации 0,066 моль/л были сняты на инфракрасном спектрофотометре IRAffinity-1 с преобразованием Фурье в интервале частот от 3700 до 2000  $\text{см}^{-1}$ .

На рис. 4.1 представлены ИК-спектры поглощения родственных гетероциклических соединений азольного ряда (пиррол, 1,2,3-бензотриазол, 1,2,4-триазол) в области валентных колебаний N-H-групп свободных молекул. Видно, что полоса валентных колебаний N-H-групп свободных молекул является узкой, симметричной и одиночной, что позволяет данное колебание использовать в качестве характеристического при изучении образования Н-связей. Присоединение к пиррольному циклу двух атомов азота в положениях 2 и 3 и бензольного кольца приводит к изменению частоты колебания групп N-H свободных молекул в низкочастотной области спектра на 35  $\text{см}^{-1}$  и проявляется при 3462  $\text{см}^{-1}$ .

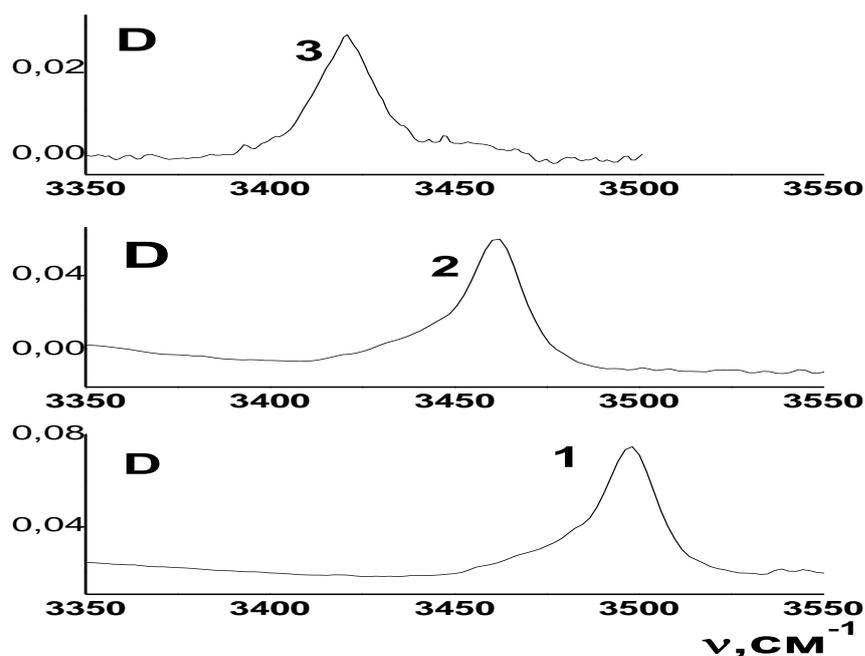


Рис. 4.1. Форма и положение полос поглощения валентных колебаний N-H-групп ( $\nu_{\text{NHсв}}$ ) свободных молекул пиррола (1), 1,2,3-бензотриазола (2) и 1,2,4-триазола (3) в растворе в  $\text{CCl}_4$ .

При введении двух атомов азота в положения 2 и 4 (соединения 3), частота колебаний  $\nu_0$  смещается в низкочастотную область спектра на  $75 \text{ см}^{-1}$  и наблюдается при  $3422 \text{ см}^{-1}$  [100].

Уменьшение частоты колебаний свободных молекул происходит за счет индукционного и мезомерного влияния введенных структурных фрагментов на равновесную электронную конфигурацию групп N-H. При этом происходит смещение электронного облака групп N-H в сторону введенных заместителей, в частности, общая электронная пара связи N-H еще сильнее смещается в сторону гетероатома азота, вследствие чего уменьшается силовая константа, и, следовательно, частота колебаний. Такое изменение электронной плотности на атоме водорода приводит к увеличению донорной способности данного соединения [109].

Можно полагать, что донорная способность исследованных соединений, которая определяется их равновесным электронным строением, возрастает при переходе от пиррола к другим соединениям (2,3) его ряда.

Изменение донорной способности молекул происходит в результате разного индукционного и мезомерного влияния введенных структурных факторов на равновесную электронную конфигурацию групп N-H [110].

Таким образом, результаты ИК-спектроскопических исследований показывают, что изменение структуры гетероциклических соединений путем введения заместителей приводит к увеличению протоно-донорной способности N-H-групп. Протонодонорная способность зависит от электроотрицательности вводимых в цикл заместителей и растет при переходе от нейтральных радикалов (бензольных колец) к гетероатомам N.

#### **4.2. Определение протоноакцепторных активных центров производных триазола при образовании Н-комплексов методами ИК-спектроскопии и квантовой химии**

Одним из факторов, определяющих эффективность донорноакцепторного взаимодействия молекул, является их способность образовывать межмолекулярные Н-связи, что в конечном счёте обуславливает их реакционную способность. Таким образом, установление закономерностей влияния электронной структуры молекул производных триазола на эффективность образования межмолекулярных Н-связей является важным этапом определения реакционной способности этих молекул [111].

Прямыми информативными методами исследования образования и идентификации внутримолекулярных и межмолекулярных Н-связей являются методы колебательной спектроскопии, в частности, метод ИК-спектроскопии. Общим признаком образования водородной связи является смещение полосы поглощения валентного колебания А-Н связи в низкочастотную область [91]. В частности, для молекул 1,2,4-триазола в кристаллическом состоянии была обнаружена широкая полоса с максимумом при  $\sim 2600 \text{ см}^{-1}$  [65], что значительно отличается от положения

полосы мономера 1,2,4-триазола в газовой фазе ( $3511 \text{ см}^{-1}$ ). Это позволило авторам [65] сделать заключение об образовании Н-связей между N(1)-Н связями и  $\pi$ -системой азольных колец (N(1)-Н $\cdots\pi$ -система). Однако до последнего времени не было установлено, какой из трёх атомов азота преимущественно участвует в образовании Н-связей.

Сегодняшний аппарат квантовой химии позволяет определить локализацию конкретного атома в  $\pi$ -системе азольного кольца, по которому идёт преимущественное образование межмолекулярных Н-связей. Эти сведения можно получить, установив корреляцию между исходной величиной отрицательного заряда на атомах азота в азольном кольце и величиной сдвига полосы поглощения валентных колебаний N(1)-Н при образовании Н-связей молекулами триазола. Априори представлялось, что в рамках представлений о том, что Н-связи в значительной степени имеют электростатическую (кулоновскую) природу, должна иметь место корреляция между величиной отрицательного заряда на конкретном атоме азота азольного кольца и сдвигом N (1)-Н-полос, т.е. можно полагать, что с ростом величины отрицательного заряда на определённом атоме азота азольного кольца низкочастотный сдвиг валентных полос N(1) - Н будет возрастать.

В настоящем разделе приводятся результаты корреляции между величинами отрицательных зарядов в азольных кольцах производных триазола и положением максимумов N (1)-Н полос в зависимости от типа заместителей в молекуле 1,2,4-триазола.

Для решения поставленной задачи были изучены ИК-спектры молекул 1,2,4-триазола, 1,2,4-триазол-тиола-5, 3-метил-1,2,4-триазол-тиола-5, 1,2,3-бензотриазола (рис. 3.7 и 3.8), а методом квантовой химии произведены расчёты величин отрицательных зарядов на разных атомах этих молекул.

Методика синтеза молекул 1,2,4-триазола, 1,2,3-бензотриазола, 1,2,4-триазол-тиол-5, 3-метил-1,2,4-триазол-тиол-5 была описана ранее [79].  $\text{CCl}_4$

использовался без дополнительной очистки. При снятии спектров в  $\text{CCl}_4$  концентрация производных триазола составляла 3.4 ммоль/л.

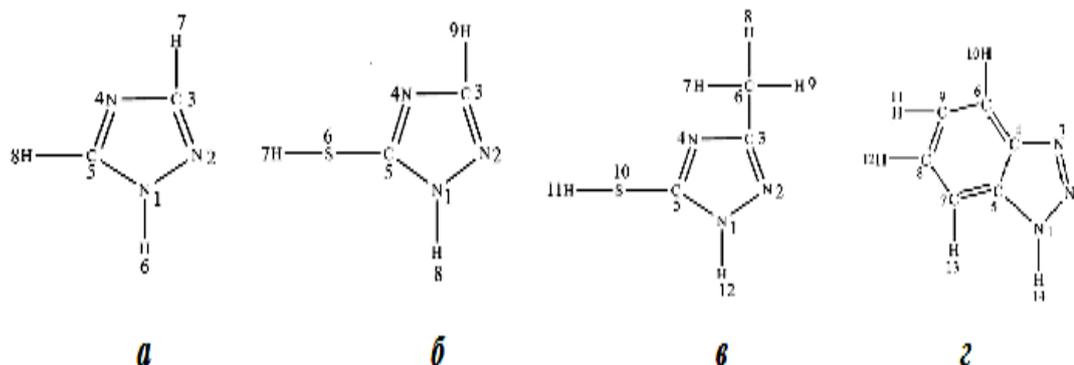


Рис. 4.2. Структура производных триазолов: *a* - 1,2,4-триазол; *б* - 1,2,4-триазол-тиол-5; *в* -3-метил-1,2,4-триазол-тиол-5; *г* - 1,2,3-бензотриазол.

Образцы для измерения спектров изучаемых соединений готовились стандартным способом в виде таблеток с KBr (соотношение 1:100) [87]. Энтальпия образования Н-связи определялась из соотношения [3,104]  $\Delta\nu = 9,5 (\Delta H)^2 + 38$ , где  $\Delta\nu = \nu_0 - \nu_H$  - смещение частоты полосы поглощения валентных колебаний N-H-групп  $\nu_H$ , образующих Н-связь, относительно частоты полосы поглощения валентных колебаний N-H групп  $\nu_0$ , которые не образуют Н-связь (растворы в  $\text{CCl}_4$ ) (рис. 4.3). Молекулы 1,2,4-триазол-тиол-5 и 3-метил-1,2,4-триазол-тиол-5 не растворяются в  $\text{CCl}_4$  и поэтому для этих молекул за величину  $\nu_0$  было принято значение  $\nu_0 = 3422 \text{ см}^{-1}$  (частота мономера молекулы 1,2,4-триазола в  $\text{CCl}_4$ ). За величину  $\nu_0$  для молекулы 1,2,3-бензотриазола была принята  $\nu_0 = 3462 \text{ см}^{-1}$  (частота мономера молекулы 1,2,3-бензотриазола в  $\text{CCl}_4$ ).  $\Delta H$ -величина энтальпии образования Н-связи.

В табл. 4.1 приведены данные расчёта величины зарядов  $|q|$  на атомах азольного кольца для разных заместителей. Из этих данных видно, что последовательное введение в азольное кольцо тиольной, а затем метильной групп приводит к монотонному увеличению электронной плотности на атоме N(4). Для других атомов такая зависимость отсутствует. В этой таблице также представлены расчётные величины энтальпий образования Н-связи для

синтезированных образцов производных 1,2,4- триазола, 1,2,4-триазол-тиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазол-тиола-5. На рис. 4.3 *a-v* приведены зависимости величин  $M_l$  от величины заряда  $|q|$  для разных атомов азота молекул 1,2,4-триазола, 1,2,4-триазол-тиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазол-тиола-5.

Таблица 4.1

Величины зарядов на атомах молекул исходных производных триазолов  $|q|$ , величины первых моментов ( $M_l$ , см<sup>-1</sup>) и энтальпий образования Н-связи ( $\Delta H$ , ккал/моль).

№	молекула	атом	атом	атом	атом	$M_l$ , см <sup>-1</sup>	$-\Delta H$ , ккал/ моль
III	3-метил -1,2,4- триазол- тиол-5	1N = -0,445	2N = -0,074	3C = 0,167	4N = -0,339	2904	7,1
		5C = 0,378	6C = -0,355	7H = 0,134	8H = 0,142		
		9H = 0,142	10S = 0,188	11H = 0,022	12H = 0,373		
II	1,2,4- триазол- тиол-5	1N = -0,279	2N = -0,256	3C = 0,115	4N = -0,354	2861	7,42
		5C = 0,006	6S = 0,227	7H = 0,019	8H = 0,368		
		9H = 0,154					
I	1,2,4- триазол	1N = -0,347	2N = -0,217	3C = 0,10	4N = -0,427	2826	7,67
		5C = 0,214	6H = 0,370	7H = 0,148	8H = 0,153		
IV	1,2,3- бензотриа- зол	1N = -0,361	2N = 0,149	3N = -0,261	4C = 0,316	2625	9,17
		5C = -0,215	6C = 0,200	7C = 0,082	8C = -0,162		
		9C = -0,130	10H = 0,193	11H = 0,142	12H = 0,139		
		13H = 0,165	14H = 0,373				

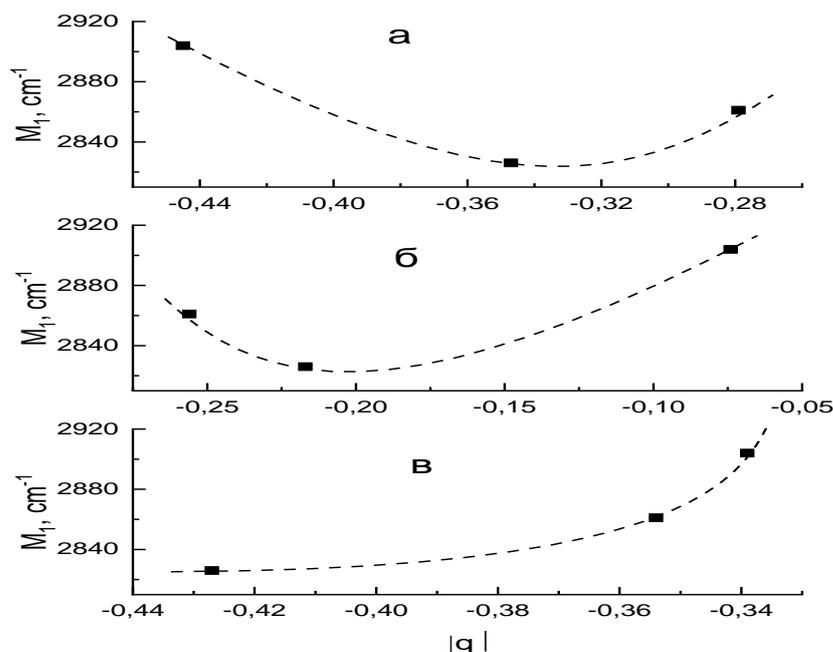


Рис.4.3. Зависимость величины  $M_l$  от величины заряда  $|q|$  для разных атомов азота: *a*-N(1); *б*-N(2); *в*-N(4).

Как видно из этих данных, имеет место уменьшение величины  $M_l$  (что означает увеличение силы Н-связи) с увеличением заряда  $|q|$  только для атома N(4) (рис. 4.3 *в*). Для других атомов азота этих производных 1,2,4-триазола такая корреляция отсутствует (рис. 4.3 *а, б*).

Величины энтальпий образования межмолекулярных Н-связей для этих молекул слабо различаются и составляют от -7,1 ккал/моль до -7,67 ккал/моль. Величина энтальпии образования межмолекулярной Н-связи молекулы 1,2,3-бензотриазола заметно отличается от молекул ряда 1,2,4-триазолов и составляет -9,17 ккал/моль.

Как указывалось ранее, наличие сдвига полосы поглощения в область низких частот относительно мономерного состояния свидетельствует о наличии Н-связи. Таким образом, низкочастотный сдвиг в ряду 1,2,4-триазол, 1,2,4-триазол-тиол-5, 3-метил-1,2,4-триазол-тиол-5 соответствует тому, что наиболее сильные Н-связи образуются между молекулами 1,2,4-триазола (табл. 4.1).

Наличие корреляции между величиной отрицательного заряда на атоме N(4) в азольном кольце и величиной сдвига N(1)-H-полос позволяет сделать заключение о том, что связи N(1)-H в производных 1,2,4-триазола преимущественно образуют Н-связи с атомом N(4) (N(1)-H $\cdots$ N(4)). Это заключение подтверждается квантово-химическими расчётами.

На рис.4.4 показана оптимизированная молекулярная структура димера 1,2,4-триазола. Видно, что наибольший положительный заряд на атомах водорода групп N(1)-H (0,447) и наибольший отрицательный заряд на атоме N(4) (-0,418) соседней молекулы. Кроме того, расстояния между этими атомами является наименьшим и составляет R=1,94 Å. Поэтому электростатическое взаимодействие между этими атомами сильнее, чем взаимодействие между другими атомами. В связи с этим, водородная связь, по-видимому, образуется между водородом N(1)-H-групп и атомами N(4) соседних молекул 1,2,4-триазола [112,113].

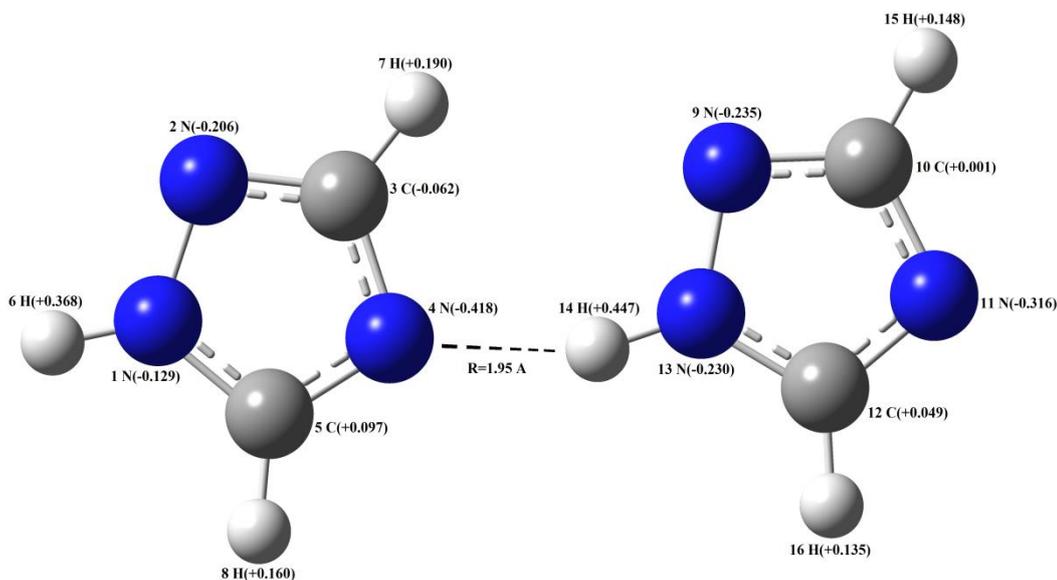


Рис. 4.4. Молекулярная структура димера 1.2.4-триазола.

В табл. 4.2 приведены заряды на атомах молекул 1,2,4-триазола после образования Н-комплексов. Из таблицы видно, что наибольшая электронная плотность локализована на атоме азота в положении 4N(-0,418).

Величины зарядов на атомах в молекулах 1,2,4-триазола  
после образования Н-комплексов.

1N = -0,129	2N= -0,206	3C= -0,062	4N= -0,418
5C = 0,097	6H= 0,368	7H= 0,190	8H= 0,160
9N= -0,235	10C = 0,001	11N= -0,316	12C= 0,049
13N= -0,230	14H= 0,447	15H= 0,148	16 H= 0,135

Электронная структура молекулы 1,2,3-бензотриазола отличается от структуры других производных 1,2,4-триазола по расположению атомов азота в азольном кольце и по характеру заместителя. Большая величина  $\Delta H$  для 1,2,3-бензотриазола (табл. 4.1), по-видимому, связана с тем, что для этой молекулы имеет место образование Н-связи не только с атомами в триазольном кольце, но и с атомами в бензольном кольце. Об этом может свидетельствовать факт меньшего суммарного заряда триазольного кольца (-0,837) для этой молекулы относительно молекул 1,2,4-триазола (-0,991), но и большего суммарного отрицательного заряда (-1,228), который имеет место для триазольного и бензольного колец.

На основании анализа результатов, полученных методами ИК-спектроскопии и квантовой химии, показано, что для молекул 1,2,4-триазола, 1,2,4-триазол-тиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазол-тиола-5 в поликристаллическом состоянии образование Н-связей преимущественно происходит между связями N(1)-H и атомами N(4) соседних молекул. Для молекулы 1,2,3-бензотриазола образование Н-связей происходит между связями N(1)-H и общей электронной  $\pi$ -системой соседних молекул. Установлено, что величина энтальпии образования Н-связи растёт с увеличением отрицательного заряда в триазольном кольце.

С помощью корреляционного соотношения между сдвигом валентного колебания N(1)-H в ассоциированном (связанном) состоянии относительно

свободного (не связанного) состояния и энтальпией образования Н-связи для молекул производных триазола оценены энтальпии образования Н-связи. Для молекул 1,2,4-триазола, 1,2,4-триазол-тиола-5, 3-метил-1,2,4-триазол-тиола-5 и 1,2,3-бензотриазола они составили -7,67 ккал/моль, -7,42 ккал/моль, -7,1 ккал/моль и -9,17 ккал/моль, соответственно. Полученные данные о корреляции отрицательного заряда на атоме N(4) с энтальпией образования Н-связи можно рассматривать как аргумент в пользу того, что основной вклад в образовании межмолекулярной Н-связи для изученного класса триазолов вносит кулоновское взаимодействие.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать заключение о том, что для молекул 1,2,4-триазола, 1,2,4-триазол-тиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазол-тиола-5 в поликристаллическом состоянии образование Н-связи преимущественно имеет место между связями N(1)-Н и атомами N(4) соседних молекул. Для молекул 1,2,3-бензотриазола образование Н-связей происходит между связями N(1)-Н и всей электронной  $\pi$ -системой соседних молекул.

Это заключение позволяет объяснить кажущееся противоречие, на которое было указано в разделе 3.1.1. Там было замечено, что для молекул 1,2,4-триазола априори можно ожидать более эффективное образование Н-связей при самоассоциации (большая величина энтальпии образования Н-связи), чем для молекул 1,2,3-бензотриазола, поскольку связи N-Н в этой молекуле более слабые (частота  $3422\text{ см}^{-1}$ , а в 1,2,3-бензотриазоле  $3462\text{ см}^{-1}$ ). Объяснение кажущегося противоречия заключается в том, что связи N(1)-Н молекул 1,2,3-бензотриазола при самоассоциации могут потенциально образовывать Н-связи не только с атомами N(2) и N(3), как это имеет место в молекуле 1,2,4-триазола, но и с  $\pi$ -системой всей молекулы.

### 4.3. Исследование комплексообразования 1,2,3-бензотриазола с протоноакцепторными молекулами

В настоящем разделе на основании сравнительного анализа ИК-спектроскопических данных и квантово-химических расчётов даётся описание природы образования Н-комплексов между одним из представителей класса триазолов, а именно между молекулами 1,2,3-бензотриазола и протоноакцепторными молекулами. Под природой образования Н-связи подразумевается получение ответа на вопрос: «Какой из физических факторов-электростатическое взаимодействие или перенос заряда (ковалентный вклад) является превалирующим при формировании межмолекулярной Н-связи?». Интерес к изучению спектроскопических свойств молекул 1,2,3-бензотриазола связан с тем, что, во-первых, отсутствует информация о протонодонорной способности этой молекулы, а во-вторых, с тем, что в последнее время интерес к изучению свойств производных 1,2,3-бензотриазола заметно возрос со стороны фармакологии [114].

Свойства Н-связей изучались в многочисленных теоретических и экспериментальных работах методом ИК-спектроскопии [115-120], спектроскопии ЯМР [121], рентгеновской и нейтронной дифракции [122]. Несмотря на большое количество исследований, посвященных влиянию водородных связей на физические и химические свойства веществ, окончательная природа происхождения этого вида межмолекулярного взаимодействия до сих пор не ясна. Суть дискуссий о природе Н-связей заключается в том, что одна группа исследователей (начиная с Полинга [123] и по настоящее время [124]) полагает, что образование Н-связи связано с электростатическим взаимодействием, а другая группа исследователей (начиная с Малликена [125] и по настоящее время [126]) считают, что в водородной связи имеется значительная часть ковалентной составляющей. Таким образом, вопрос о том, что является основным в образовании Н-

связи – электростатическое или ковалентное взаимодействие, остаётся без ответа. Учитывая важность этого вопроса для молекулярной биологии и химии, интерес к изучению водородной связи не ослабевает, поскольку полное понимание природы её образования позволит более эффективно управлять процессами, в которых принимают участие Н-комплексы.

Одним из подходов для понимания механизма образования Н-связи может быть сопоставление данных ИК-спектроскопии и результатов квантово-химических расчётов. Суть подхода заключается в следующем. В ряду соединений акцепторов протона, имеющих разные группы атомов  $A$  (во фрагменте Н-комплекса  $D-H\cdots A$ ), экспериментально с помощью метода ИК-спектроскопии определяется эффективность образования Н-связи между группой  $D-H$  молекул донора протона и фрагментом  $A$  акцептора протона. Эффективность образования Н-связи определяется по величине низкочастотного сдвига ИК-спектра колебаний связей  $D-H$ , образующих Н-комплекс [127], а квантово-химически рассчитываются изменения величин зарядов на атомах  $H$  связи  $D-H$  и атоме  $A$  в образующихся Н-комплексах. За меру ковалентности можно принять сумму изменения зарядов на атомах  $H$  и  $A$ . Таким образом, для реализации предложенного способа получения информации о природе Н-связей необходимо знать величину заряда на атомах водорода связей  $D-H$  и на атомах  $A$  до и после образования Н-комплексов и величину сдвига максимума полосы поглощения  $D-H$  колебаний.

Если изучается образование Н-комплексов для одной связи  $D-H$  одной и той же молекулы донора и меняются только молекулы акцептора протона, то при наличии корреляции силы Н-связи (низкочастотный сдвиг  $D-H$  колебания) с величиной кулоновского взаимодействия между атомами  $H$  и  $A$  (фрагмент  $D-H\cdots A$ ) можно будет сделать заключение о том, что основной вклад в образование Н-комплекса вносит кулоновская (электростатическая) составляющая. Соответственно, из наличия корреляции силы Н-связи

(низкочастотный сдвиг  $D-H$  колебания) с величиной изменения заряда на атомах Н и В будет следовать, что образование Н-комплекса определяется ковалентной составляющей.

В этом разделе приводится описание апробации предложенного подхода для определения природы образования межмолекулярной Н-связи. Для этого в качестве акцепторов протона  $A$  были взяты ацетонитрил, ацетон, диоксан и диметилформамид (ДМФА), а в качестве донора соединение с  $D-H$  связями ( $\nu_{NH}$ ) – 1,2,3-бензотриазол. В качестве нейтрального растворителя использовался четыреххлористый углерод ( $CCl_4$ ) [128,129]. В этих растворах образуются Н-комплексы типа  $N-H \cdots R$ , где  $R$  – это  $C \equiv N$ ,  $C=O$  группы. Образование Н-комплексов приводит к изменению положения и формы полосы  $\nu_{NH}$  молекул 1,2,3-бензотриазола. Данные об изменении силы Н-связи для Н-комплексов получали непосредственно из ИК-спектров, а информацию о кулоновской и ковалентной составляющих при образовании Н-комплекса получали из результатов квантово-химических расчётов.

На рис. 4.5 приведены ИК-спектры Н-комплексов 1.2.3-бензотриазола с разными молекулами в области валентных колебаний групп N–H в среде  $CCl_4$ .

Видно, что полоса валентных колебаний N–H- групп свободных молекул является узкой, симметричной и одиночной, то есть, данное колебание является характеристическим и её использование для изучения Н-комплекс-сов представляется оправданной. В разбавленном растворе 1,2,3-бензотриазола в  $CCl_4$  наблюдается симметричная полоса поглощения с частотой  $3462 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями групп NH. При добавлении молекул акцепторов протона происходит увеличение полуширины полос и их интегральной интенсивности [128-130]. Эти изменения соответствуют всем спектральным признакам образования Н-комплексов посредством водородной связи типа  $N-H \cdots A$  [91].

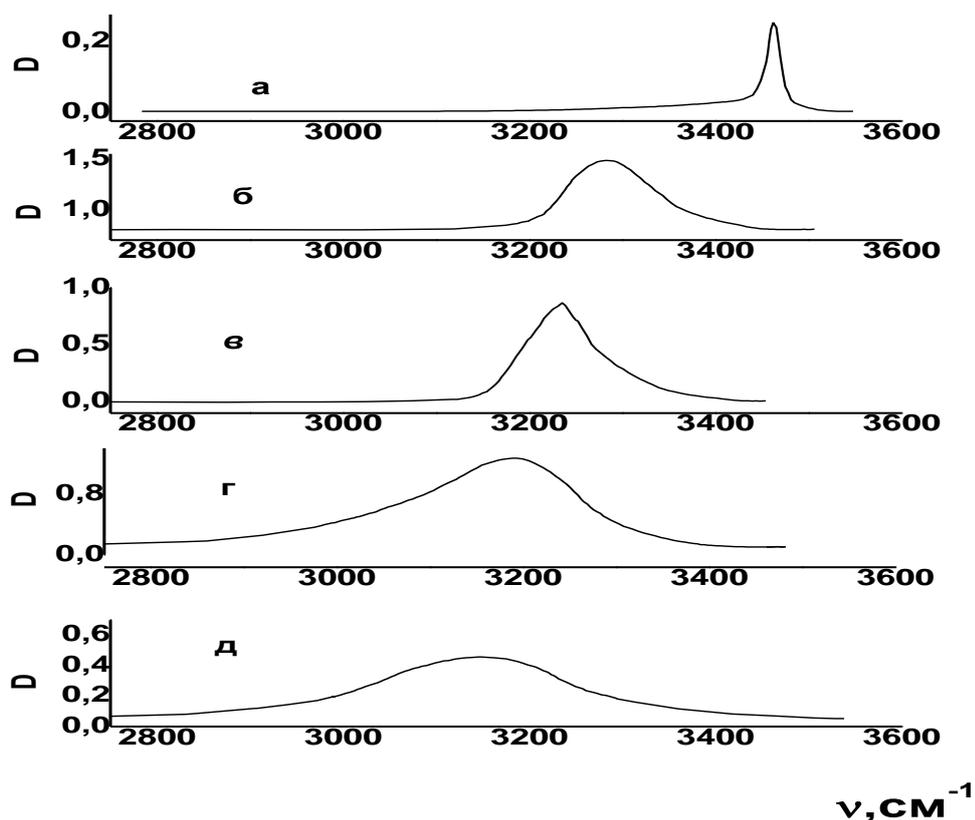


Рис. 4.5. ИК-спектры поглощения: *a*- 1,2,3-бензотриазола в растворе в  $\text{CCl}_4$  (0,0047 моль/л); комплексов 1,2,3-бензотриазола с ацетонитрилом (*б*); в-ацетоном (*в*), диоксаном (*г*) и ДМФА (*д*) в области валентных N–H колебаний.  $C_{\text{акцеп}} = 0,46$  моль/л.

Кроме того, признаком образования H-комплексов является низкочастотный сдвиг полосы N–H колебаний молекул 1,2,3-бензотриазола при добавлении протоноакцепторных молекул [91].

На рис. 4.6-4.9 представлены исходные структуры молекул с зарядами на атомах и рассчитанные оптимальные структуры H-комплексов с зарядами на атомах и расстояниями между молекулами, образующими H-комплекс. Эти данные были положены в основу расчёта колебательных спектров молекул триазола при образовании этой молекулой H-комплексов. Сдвиг полосы поглощения N–H-групп мономера 1,2,3-бензотриазола при образовании H-комплексов посредством водородной связи подтверждается результатами квантово-химических расчетов.

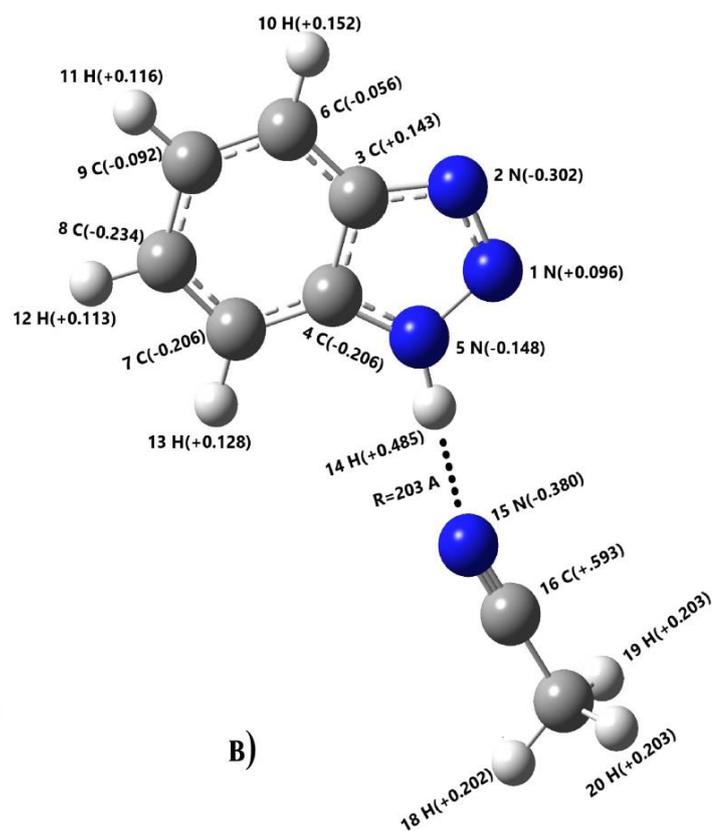
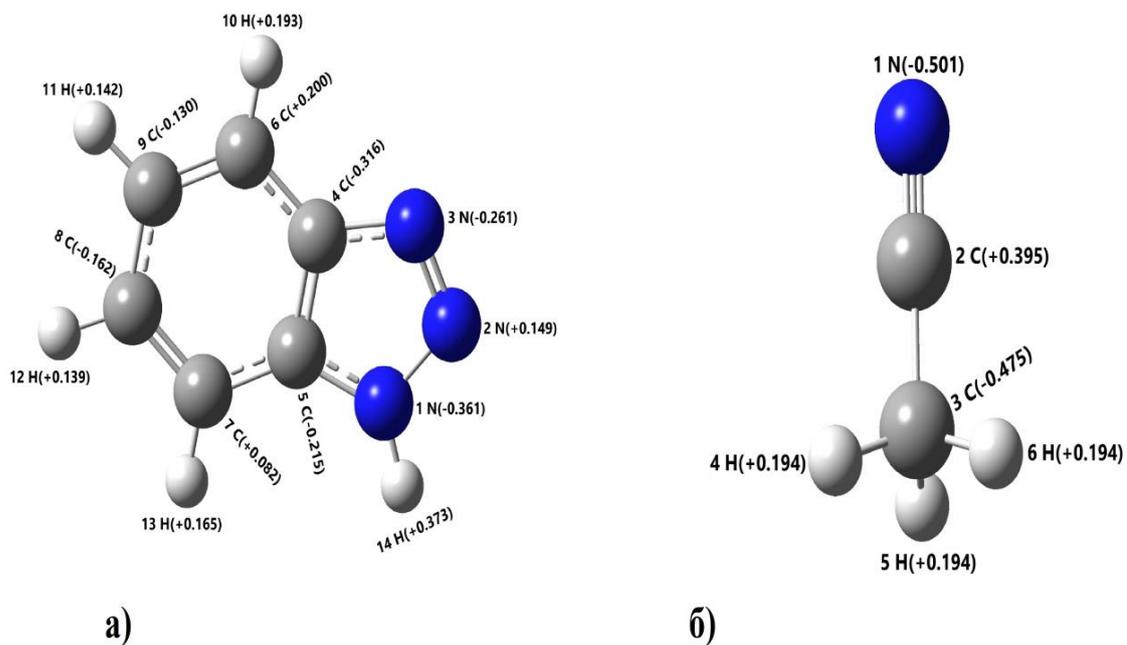


Рис. 4.6. Структура молекул 1,2,3-бензотриазола (а), ацетонитрила (б) и комплекса 1,2,3-бензотриазол-ацетонитрил (в).

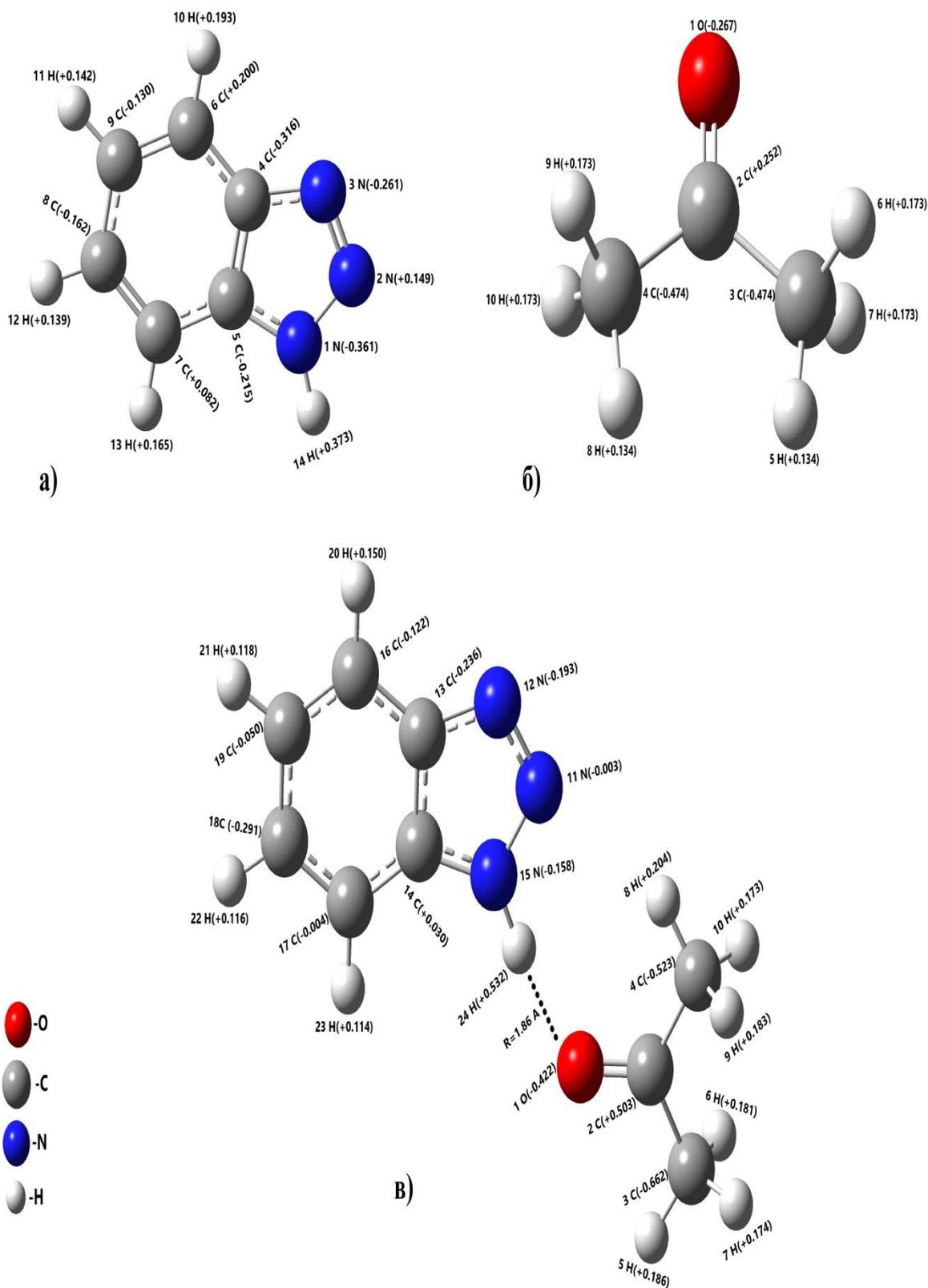


Рис. 4.7. Структура молекул 1,2,3-бензотриазола (а), ацетона (б) и комплекса 1,2,3-бензотриазол-ацетон (в).

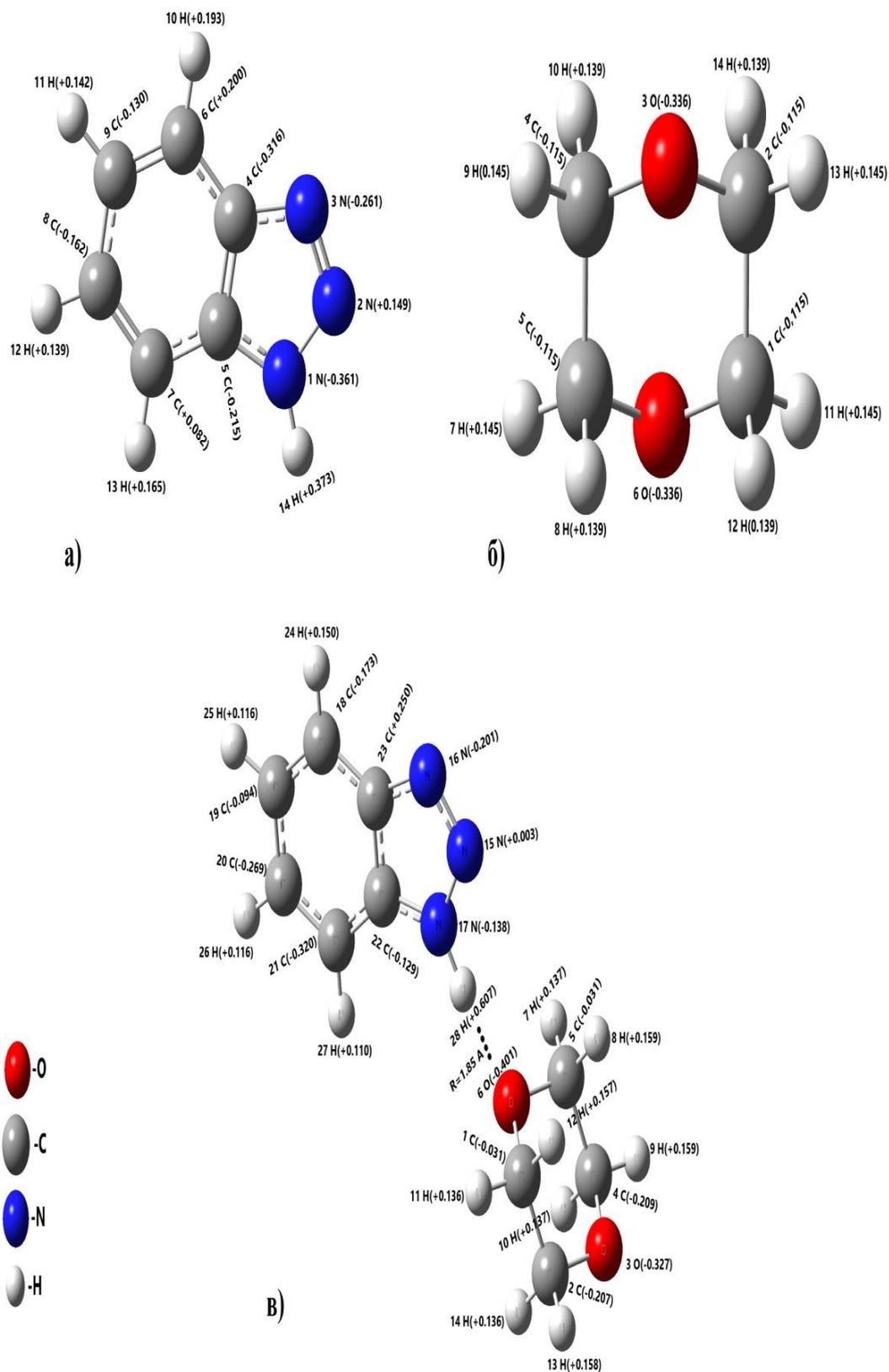


Рис. 4.8. Структура молекул 1,2,3-бензотриазола (а), диоксана (б) и комплекса 1,2,3-бензотриазол-диоксан (в).

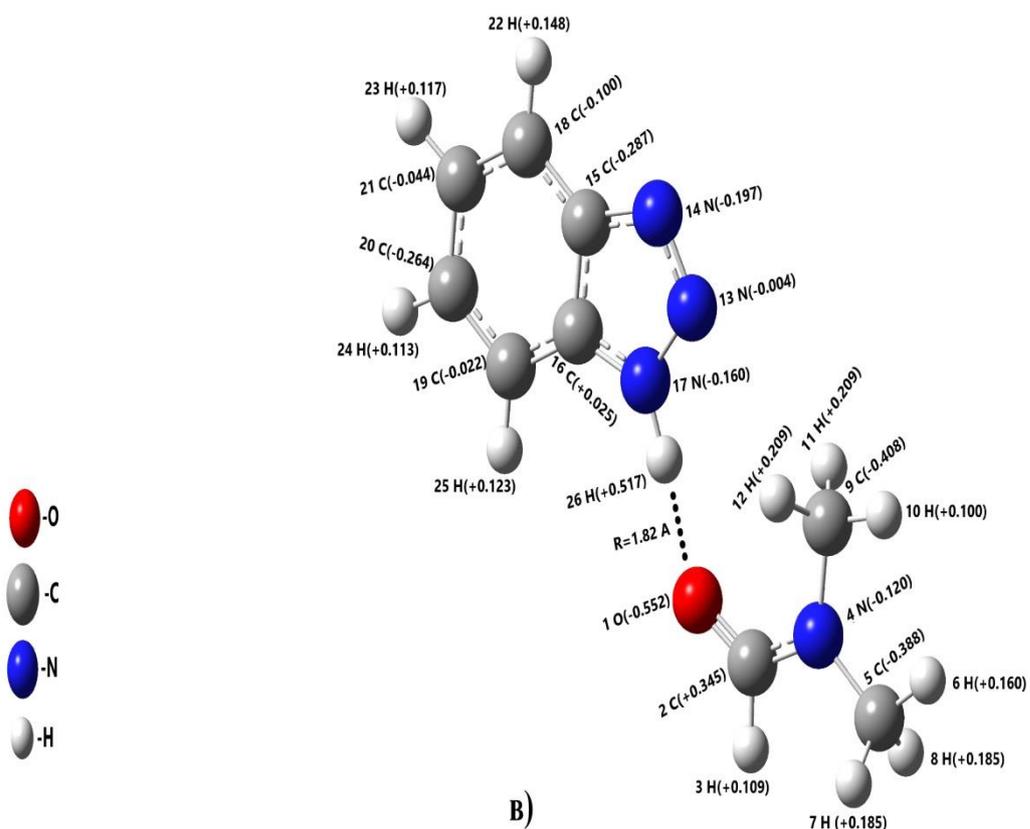
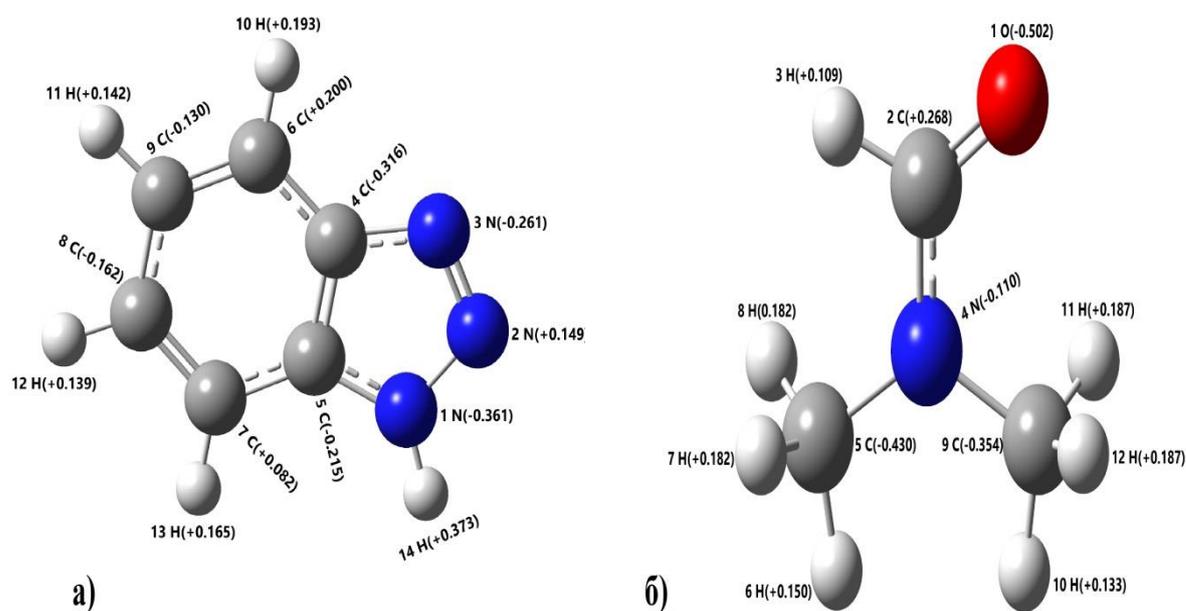


Рис.4.9. Структура молекул 1,2,3-бензотриазола (а), ДМФА (б) и комплекса 1,2,3-бензотриазол-ДМФА (в).

Так, на рис. 4.10 приведены вычисленные ИК-спектры поглощения мономера 1,2,3-бензотриазола и его комплексов с ацетонитрилом, ацетоном, диоксаном и ДМФА в области валентных N–H колебаний. Как видно из представленных данных, имеется удовлетворительное согласие расчётов с экспериментом (см. также табл. 4.5).

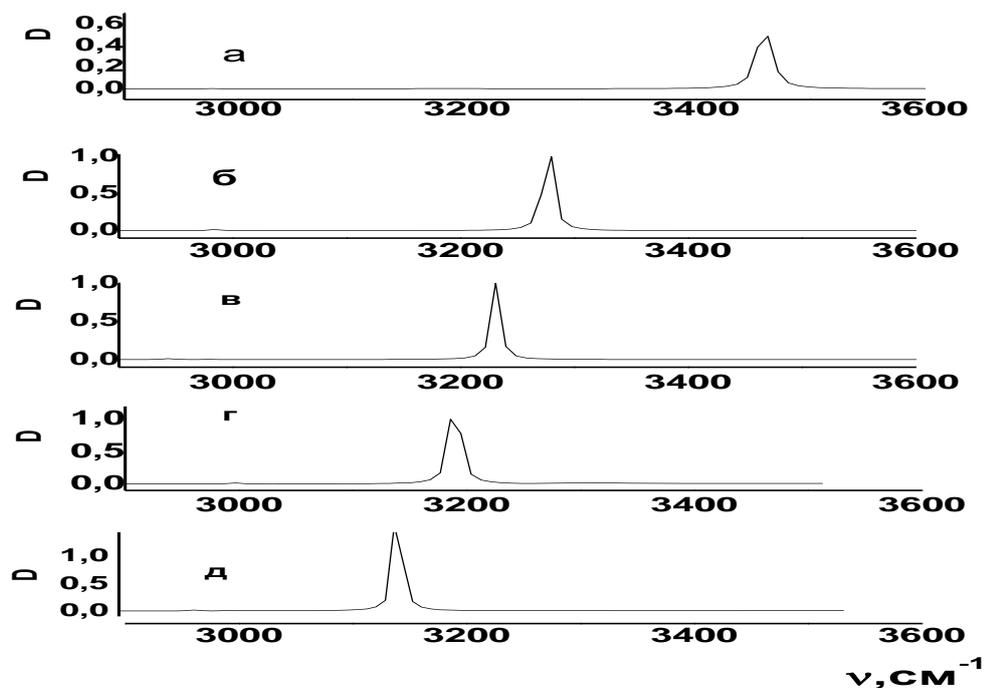


Рис.4.10. Расчётные ИК-спектры поглощения мономера 1.2.3-бензотриазола (а) и его комплексов с ацетонитрилом (б), ацетоном (в), диоксаном (г) и ДМФА (д) в области валентных N–H колебаний.

Согласно выполненным квантово-химическим расчетам, частота колебаний групп NH мономера 1,2,3-бензотриазола составляет  $3461\text{ см}^{-1}$  (рис. 4.10 а). При образовании водородной связи с молекулами акцепторов протона эта полоса сдвигается в низкочастотную область спектра (рис. 4.10 б-д). Для минимизации расхождения рассчитанных и измеренных значений частот валентных колебаний использован метод масштабирования. Поскольку в области поглощения комплексов отсутствуют дополнительные максимумы, то можно полагать, что Н-связи образуются, в основном, посредством групп NH. Спектральные и энергетические характеристики Н-комплексов 1,2,3-

бензотриазола в растворах с протоноакцепторными растворителями различной силы и природы в среде  $\text{CCl}_4$  приведены в таб. 4.5.

Таблица 4.5

Спектральные ( $\Delta\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и энергетические характеристики ( $\Delta H$ , кДж/моль) комплексов 1,2,3- бензотриазола с ацетонитрилом (*а*), ацетоном (*б*), диоксаном (*в*), ДМФА (*г*).

№		$\nu_{\text{эксп.}}$ $\text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{эксп.}}$ $\text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{расч}}$ $\text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{расч.}}$ $\text{см}^{-1}$	$-\Delta H_{\text{эксп.}}$ кДж/моль	$-\Delta H_{\text{расч.}}$ кДж/моль	Тип связи
1	$\text{CCl}_4$	3462	-	3461	-	-	-	-
2	<i>а</i>	3283	179	3280	181	16,18	16,30	$\text{NH}\dots\text{N}\equiv\text{C}$
3	<i>б</i>	3234	228	3231	230	18,78	18,88	$\text{NH}\dots\text{O}=\text{C}$
4	<i>в</i>	3190	272	3188	273	20,84	20,88	$\text{NH}\dots\text{O}-\text{C}$
5	<i>г</i>	3144	318	3142	319	22,80	22,84	$\text{NH}\dots\text{O}=\text{C}$

На рис. 4.11 приведена зависимость сдвига полосы NH-колебаний от суммы приращений величин зарядов на атомах молекул акцепторов протонов  $|\Delta q_{\text{O,N}}|$  и на атоме Н молекулы 1,2,3-бензотриазола  $|\Delta q_{\text{H}}|$ , где  $|\Delta q_{\text{O,N}}| = q_{\text{O,N}}^{\text{C}} - q_{\text{O,N}}^0$ ,

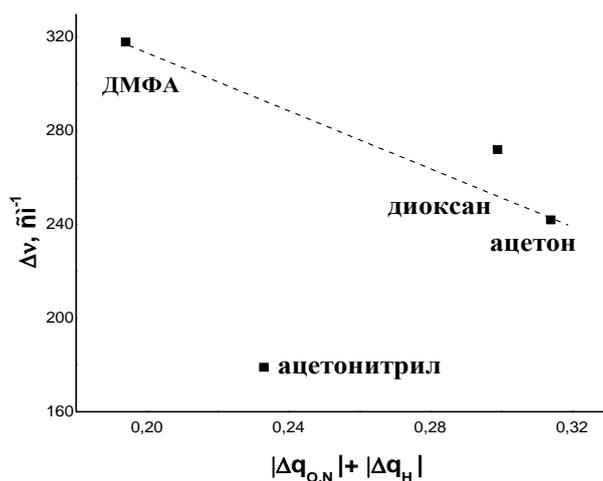


Рис. 4.11. Зависимость сдвига полосы NH-колебаний от суммы приращения зарядов на атомах молекул акцепторов протонов  $|\Delta q_{\text{O,N}}|$  и атоме Н молекулы 1,2,3-бензотриазола  $|\Delta q_{\text{H}}|$ .

$|\Delta q_H| = q_{H,N}^C - q_{H,N}^0$ ,  $q_{O,N}^C$ ,  $q_{O,N}^0$  – заряды на атомах кислорода и азота при наличии и в отсутствии Н-комплекса,  $q_{H,N}^C$ ,  $q_{H,N}^0$  – заряды на атоме водорода при наличии и в отсутствии Н-комплекса.

Как видно из этого рисунка, с увеличением суммарной величины заряда (увеличение степени ковалентности) сила Н-связи в комплексе уменьшается. Это означает, что эффективность образования Н-связи не определяется этим фактором.

На рис. 4.12 показана зависимость сдвига полосы НН-колебаний в молекуле 1,2,3-бензотриазола от величины произведения начальных зарядов на атомах Н и N, О (не кулоновское взаимодействие)

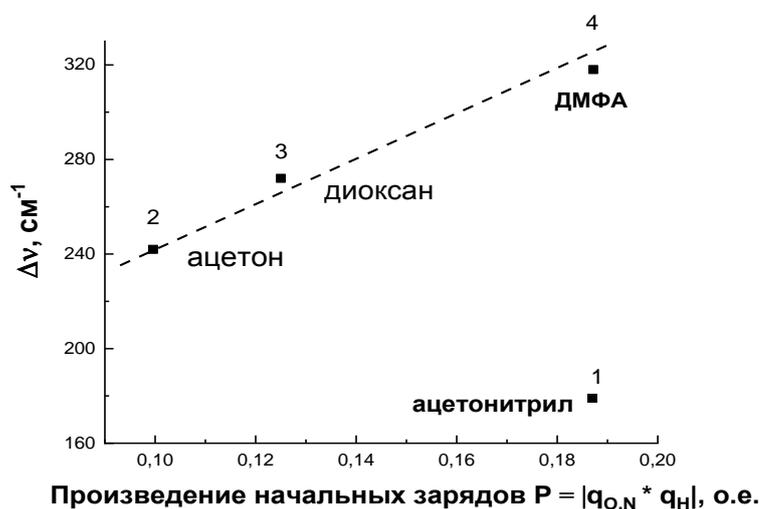


Рис. 4.12. Зависимость сдвига полосы Н-Н колебаний в молекуле 1,2,3-бензотриазола от величины произведения начальных зарядов  $P$  на атоме  $H$  молекул 1,2,3-бензотриазола и атомах N, O молекул  $A$ . 1-исходная система 1,2,3-бензотриазол-ацетонитрил; 2-исходная система 1,2,3-бензотриазол-ацетон; 3-исходная система 1,2,3-бензотриазол-диоксан; 4-исходная система 1,2,3-бензотриазол-ДМФА.

Из представленных данных видно, что с увеличением величины  $P$  для  $q_O^0$  эффективность образования Н-связи увеличивается. Это означает, что сила Н-связи коррелирует с величиной электростатического взаимодействия

для исходного фрагмента  $\text{NH}^{\delta+}\cdots\text{O}^{\delta-}$ . Из этой корреляции выпадает фрагмент  $\text{NH}^{\delta+}\cdots\text{N}^{\delta-}$  (исходная система 1,2,3-бензотриазол-ацетонитрил). Это указывает на то, что при образовании Н-связи надо учитывать индивидуальную электронную природу компонентов, образующих Н-комплекс.

На рис 4.13 показана зависимость сдвига полосы NH-колебаний молекул 1,2,3-бензотриазола от величины энергии кулоновского взаимодействия между атомом водорода молекулы 1,2,3-бензотриазола и атомом *B* молекулы акцептора протона при образовании Н-комплекса. Величина энергии кулоновского взаимодействия  $|E|_{\text{кул}}$  рассчитывали по формуле

$$|E|_{\text{кул}} = |(q_1 \cdot q_2)/r|,$$

где  $q_1, q_2$ - величины зарядов на атомах водорода в молекуле 1,2,3-бензотриазола и на атоме *B* молекулы акцептора протона в Н-комплексе, соответственно,  $r$  – величина оптимального расстояния между молекулами в Н-комплексе.

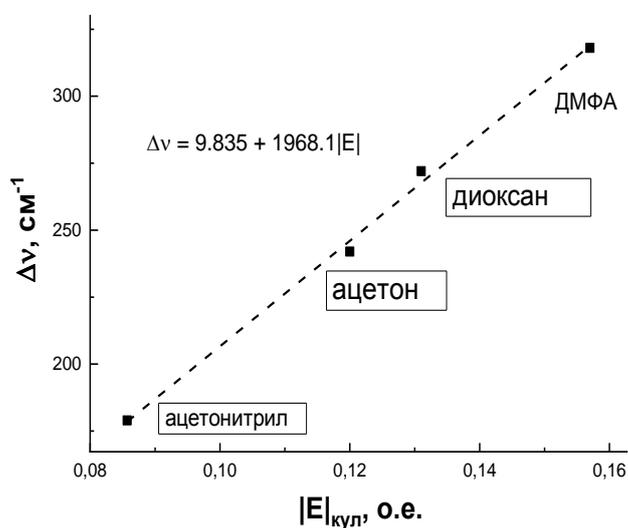


Рис. 4.13. Зависимость сдвига полосы NH-колебаний в молекуле 1,2,3-бензотриазола от энергии кулоновского взаимодействия между атомом водорода молекулы 1,2,3-бензотриазола и атомом *B* молекулы акцептора протона при образовании Н-комплекса.

Как видно из рис. 4.13, имеется корреляция между величинами  $\Delta\nu$  и  $|E|$ : с увеличением  $|E|_{\text{кул}}$  величина  $\Delta\nu$  линейно увеличивается. Связь между этими величинами удовлетворительно описывается линейной зависимостью

$$\Delta\nu = 9,835 + 1968.1|E|_{\text{кул}}.$$

Установленная корреляция позволяет сделать заключение, что природа Н-связи в Н-комплексах молекулы 1,2,3-бензотриазола с протоно-акцепторными молекулами имеет преимущественно электростатическую природу.

Из полученных данных следует, что для оптимальной геометрической структуры Н-комплексов, которые образуются в результате взаимодействия молекул 1,2,3-бензотриазола с донорно-акцепторными молекулами, необходимо такое расположение взаимодействующих частиц, чтобы их активные центры ( $\text{N-H}^{\delta+}\cdots\text{A}^{\delta-}$ ), непосредственно формирующие Н-связи, имели наи-большее электростатическое (кулоновское) взаимодействие, которое определяется оптимальным пространственным расположением взаимодействующих молекул и величиной зарядов в исходном положении.

Следует заметить, что ранее в [91] была обнаружена линейная зависимость между  $\Delta\nu$  и величиной энтальпии  $\Delta H$  образования Н-комплексов. Эта зависимость была установлена для различных фрагментов в Н-комплексах ( $\text{O-H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{N-H}\cdots\text{N}$  и т.д.). Такая зависимость наблюдалась до значений  $\Delta H \sim 5\text{-}6$  ккал/моль (20-25 кДж/моль). Все полученные в настоящей работе величины энтальпий образования Н-комплексов молекул 1,2,3-бензотриазола не превосходят эти значения. Таким образом, зависимость, указанная в [91], подтверждается для молекул 1,2,3-бензотриазола, которые образуют Н-комплексы с фрагментами  $\text{N-H}\cdots\text{N}$  и  $\text{N-H}\cdots\text{O}$ .

#### 4.4. Заключение к главе IV

ИК-спектроскопическое исследование производных триазола показывают, что изменение структуры молекулы триазола путем введения заместителей приводит к увеличению протонодонорной способности N-H-групп. Степень протонодонорной способности зависит от электроотрицательности вводимых заместителей и растет при переходе от нейтральных радикалов (бензольных колец) к гетероатомам N. Эти изменения обусловлены индукционным и мезомерным влиянием структурных фрагментов на равновесную электронную конфигурацию N-H-групп и проявляются в ИК-спектрах поглощения (низкочастотное смещение колебаний N-H).

Результаты ИК-спектроскопических данных и квантово-химических расчетов показывают, что для молекул 1,2,4-триазола, 1,2,4-триазол-тиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазол-тиола-5 в поликристаллическом состоянии образование N-связи преимущественно происходит между связями N(1)-H и атомами N (4) соседних молекул. Для молекул 1,2,3-бензотриазола образование N-связей происходит между связями N(1)-H и общей электронной  $\pi$ -системой соседних молекул.

Между молекулами 1,2,3-бензотриазола и акцепторов протона образуются N-комплексы типа  $N-H \cdots BR$ , где BR ( $C=N$ ,  $C=O$ ), что приводит к низкочастотному смещению полосы валентных колебаний N-H- групп свободных молекул  $\nu_{NH_{св}}$  с одновременным уширением полосы. Эти комплексы имеют донорно-акцепторную природу, а их строение, спектроскопические параметры и энергетические свойства зависят от электроотрицательности (заряда) на атомах молекул протоноакцепторов и от заряда на атомах доноров. Сопоставление сдвигов полос в N-комплексах с параметрами зарядов на центрах, образующих N-связи, показало, что основной вклад в образование N-комплексов даёт кулоновская составляющая и вкладом ковалентной составляющей можно пренебречь.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Проведено экспериментальное исследование ИК-спектров поглощения гетероциклических соединений производных триазолов в интервале частот  $4000-400\text{ см}^{-1}$ . Показано, что изменение электронной и геометрической структуры молекулы путем введения заместителей разной природы приводит к изменению спектральных параметров исследованных соединений.

2. Квантово–химическим методом рассчитаны молекулярные структуры производных триазолов, определены их геометрические параметры, а также рассчитаны ИК спектры поглощения и проведена их интерпретация. Качественное совпадение вычисленных частот максимумов полос поглощения с экспериментальными свидетельствует о том, что выбранное силовое поле и электрооптические параметры могут быть применены для расчётов колебательных спектров и интерпретации ИК–спектров других гетероциклических соединений.

3. Установлено, что изменение электронной и геометрической структуры производных триазолов путем введения в молекулярной циклической структуре новых структурных элементов приводит к изменению их протондонорной и протонакцепторной способности. Наблюдаемые изменения спектроскопических и донорно-акцепторных свойств гетероциклических соединений связаны с индукционным и мезомерным влиянием вводимых структурных элементов на равновесную электронную конфигурацию функциональных N-H- групп.

4. Показано, что для молекул 1,2,4-триазола, 1,2,4-триазол-тиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазол-тиола-5 в поликристаллическом состоянии N-связи преимущественно образуются между связями N(1)-H и атомами N(4) соседних молекул. Для молекул 1,2,3-бензотриазола образование N-связей происходит между связями N(1)-H и общей электронной  $\pi$ -системой

соседних молекул. Также установлено, что величина энергии образования Н-связей растёт с увеличением отрицательного заряда в триазольном кольце.

5. Установлено, что в растворах молекул бензотриазолов с протонно-акцепторными молекулами образуются Н-комплексы типа  $N-H \cdots BR$ , ( $R - \text{это } C=N, C=O$ ) между молекулами триазолов и протонноакцепторными растворителями. Образование Н-комплексов приводит к изменению положения и формы полосы  $\nu_{NH}$  молекул триазола. Эти комплексы имеют донорно-акцепторную природу, а их строение, спектроскопические параметры и энергетические свойства зависят от электроотрицательности (заряда) на атоме молекулы протонноакцептора и от заряда на атоме донора. Сопоставление сдвигов полос в Н-комплексах с параметрами зарядов на центрах, образующих Н-связи, показало, что основной вклад в образование Н-комплексов даёт кулоновская составляющая и вкладом ковалентной составляющей можно пренебречь.

6. Установлено, что при образовании Н-комплексов молекулы 1,2,3-бензотриазола с протонноакцепторными молекулами определяющий вклад в образование Н-комплексов вносит электростатическая составляющая.

## Список литературы

1. Химия гетероциклических соединений. Современные аспекты". Том 2. Под редакцией. Карцева // М.: Издано. МБФНП 2014. -648 с.
2. Тимощенко Л.В., Сарычева Т.А. Гетероциклические соединения // Изд: Томский политехнический университет, 2013. -90 с.
3. Соколов Н. Д. Водородная связь // Успехи физических наук, 1955.- Т.7.-Вып. 2.-С.205-278.
4. Пожарский А.Ф. Гетероциклические соединения в биологии и медицине. // Соросовский образовательный журнал, 1996.-№6.-С.25-32.
5. Иванский В.И. Химия гетероциклических соединений // М.: Высшая школа, 1978.-559 с.
6. Исхакова Г.Ф. Синтез и свойства серосодержащих производных 1,2,4-триазола. Автореф. дис... канд. фарм. наук. Пермь, 2004.-24 с.
7. Прикладная инфракрасная спектроскопия. Под ред. Кенделла Д. // М.: Мир, 1970.-376 с.
8. Батуева И. Ю., Гайле А. А., Поконова Ю. В. и др Химия нефти // Л.: Химия, 1985.-360 с.
9. Cook D. В. Handbook of Computational Chemistry // Oxford University Press, 1998.-753 p.
10. Беленький Л.И., Чувылкин Н.Д. Развитие квантово-химических исследований гетероциклов в институте органической химии российской академии наук // Химия гетероциклических соединений, 2011.-№1.-С.27-26.
11. Пожарский А.Ф. Концепция  $\pi$ -избыточности в химии гетероароматических соединений. Пятичленные ароматические соединения // Рига: Зинатне, 1979.-С.25-42.
12. Физические методы в химии гетероциклических соединений / под ред. А.Р.Катрицкого // М.: Химия, 1966.- 658 с.
13. Пожарский А.Ф. Теоретические основы химии гетероциклов // М: Химия, 1985.-278 с.

14. Перекламен В.В., Зонис С.А., Органическая химия // М.: Просвещение, 1979.-622 с.
15. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействия // Л.: Наука, 1972.-265 с.
16. Наберухин Ю.И. Лекция по молекулярной спектроскопии // Новосибирск, 1973.-290 с.
17. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь // М.: Химия, 1973.-97 с.
18. Sadley J. Jaworski A. Theoretical studies of vibrational spectra of imidazole and its various forms // J. Mol. Struct., 1992.-V.274.-PP.247-257.
19. Зеленцов С.В. Введение в современную квантовую химию // Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 2006.-128 с.
20. Беленький Л.И. Развитие квантово-химических исследований гетероциклов в институте органической химии российской академии наук // Химия гетероциклических соединений, 2011.-№1.-С.7-26.
21. Trindle C., Shillady D. Electronic Structure Modeling // Boca Raton- London -New York. CRC. Press, 2008. - 484 p.
22. Бурштейн К.Я. Шорыгин П.П. Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии// М.: Наука, 1989.-98 с.
23. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул // М.: Мир, 1972.-380 с.
24. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии // М.: Мир, 1972.-590 с.
25. Hohnberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. 1964, A.136.-p.864.
26. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Phys. Rev. 1965.-V.140.-P.1133.
27. Mermin D. Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev., 1965.-V.137.-P.1441.

28. Dreizler R. M., and Gross E. K. V. Density Functional Theory // Springer, Berlin, 1990.-PP.197-219.
29. Parr R. G., and Yang W. Density Functional Theory of Atoms and Molecules // Oxford University Press, Oxford, 1989.
30. Perdew J. P., and Kurth S. Density Functionals: Theory and Applications, edited by D. Joubert // Springer. Berlin, 1998.
31. Martin R.M. Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods // University of Illinois, Urbana-Champaign, 2004.
32. Gross E. K. U., Dobson J. F. Petersilka M. Density-functional theory of time-dependent phenomena / Topics in Current Chemistry, vol. 181, edited by R. Nalewajski // Springer, 1996.-PP.81-172.
33. Burke K., Gross E. K. U. Springer lectures notes in physics // 1998. -V.500. -PP.116-146.
34. Jones R.O., Gunnarsson O. The Density Functional Formalism, Its Applications and Prospects. // Rev. Mod. Phys, 1989.-V.61.-PP.689-746.
35. Бутырская Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian, Gauss View // М.: СОЛОН-Пресс, 2011.-224 с.
36. Foresman J.B., Frisch J.M. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian // Pittsburgh: Gaussian Inc, 1993.-PP.250.
37. Frisch V, Trucks G.W., Schiegl H.B. et al. Gaussian 03. Revision B.03, Gaussian Inc // Pittsburgh, 2003.-P.302.
38. Аминова Р.М. Расчеты электронного строения и свойств молекул полуэмпирическими методами квантовой химии (методическое пособие для работы на компьютере) // Казань,1999. -71с.
39. Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебание молекул // М: Гостехиздат,1949.-Т.1,2.-С.605.
40. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул // М.: ИЛ,1960.-354 с.

41. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул // М.: Наука, 1981.-356 с.
42. Шорыгин П.П., Попов Е.М//ДАН СССР, 1962.-Т.146.-№5.-С.1132-1135.
43. Шорыгин П.П. // Оптика и спектроскопия, 1966.-Т. 21.-№3.-С.381-386.
44. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул // М.: Наука, 1972.-700 с.
45. Грибов Л.А. Введение в молекулярную спектроскопию // М.: Наука, 1976.-400 с.
46. Россихин В.В., Морозов В.П. Потенциальные постоянные и электро-оптические параметры молекул // М.: Энергоатомиздат, 1983. 183 с.
47. Мюллер А. Мохан Н. Некоторые замечания об использовании ограниченный и дополнительных данных, кроме частот колебаний, при расчете силовых постоянных // В кн.: Колебательная спектроскопия. Современные воззрения. Тенденции развития. Под ред. А.Барнса, У. Орвилл-Томаса. Пер. с англ // М.: Мир, 1981.-С.273-281.
48. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Таблицы параметров для расчета колебательных спектров многоатомных молекул. Вып.1 // М.: 1981.-83 с.
49. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Таблицы параметров для расчета колебательных спектров многоатомных молекул. Вып.2 // Новосибирск, 1982. -99 с.
50. Грибов Л.А., Дементьев В.А., Тодоровский А.Т. Интерпретированные колебательные спектры алканов, алкенов и производных бензола // М.: Наука, 1986.-496 с.
51. Грибов Л.А., Дементьев В.А., Новоселова О.В. Интерпретированные колебательные спектры углеводородов с изолированными и сопряженными кратными связями // М.: Наука, 1987.-496 с.
52. Gerratt J., Mills I.M. Force constants and dipole-moment derivatives of molecules from Hartree-Fok Calculation // J.Chem. Phys., 1968.-V.49.-№4.-pp. 1719-1729.

53. Bader R.F.W., Bandrauk A.P. Relaxation of the Charge Distribution and the Vibrational Force Constants // J.Chem. Phys, 1968.-V.49.-№4.-PP.1668-1675.
54. Mathieu D. Simonitti Ph. Harmonic IR Spectra from Empirical Force Fields and ab into Dipole- Moment Derivatives // Int. J. Quntum Chem, 1998. -V.69.-№6.-PP.707-711.
55. Морозов В.П., Россихин В.В. О неэмпирических расчетах силовых постоянных малых молекул // Успехи химии, 1981.-Т.40.-№2.-С.349-367.
56. Фурер В.Л. Квантово-химический расчет силовых и электрооптических параметров моно- $\alpha$ -хлорэфиров // ЖПС, 1991.-Т.55.-№2.-С.251-257.
57. Грибов Л.А., Дементьев В.А., Калинин А.Н. Программы для расчета колебательных спектров полимеров и кристаллов // М.: ВИНТИ, 1982.
58. Дементьев В.А., Смирнов В.И., Грибов Л.А. Фортран-программы для расчета колебаний молекул // Деп. В ВИНТИ, 1976.-№4018-76, 1976.
59. Беллами Л., Инфракрасные спектры молекул. Пер. с англ. // М.: 1957.
60. Файзиева М.Р. Амфотерные свойства гетероциклических соединений при изменении их электронного строения по данным Инфракрасной спектроскопии // Автореф. дисс.. канд. физ.-мат. наук. 2017. -25 с
61. Миронов А. Ф., Мирошниченко Л. Д., Евстигнеева Г. П. Инфракрасные спектры пирролов и ди-пиррилметанов // Химия гетероциклических соединений, 1965.-№1.-С.74-80.
62. Rabia'tun Hidayah Jusoh, Wan M. Khairul, M. Sukeri M. Yusofl, Maisara Abdul Kadir, Bohari M. Yamin. Structural and spectroscopic studies of novel methylbenzoylthiourea derivatives // The Malaysian Journal of Analytical Sciences, 2011.-V.15.-№1.-PP.70-80.
63. Осипов О.А., Шейнкер В.Н., Давшович Д.Я. и др. Исследование строения и свойств гетероциклических соединений и комплексов. I Расчет и интерпритация колебательных спектров имидазола // Журн. общ. химии, 1972.-Т.42.-Вып.12.-С.2733-2736.

64. Г.А.Волкова. Р.П.Шифрина. А.В.Киролькова и др. Изучение некоторых карбонилсодержащих гетероароматических соединений методом ИК спектроскопии // Ж. физ. химии, 1990.-Т.64.-Вып.7.-С.1832-1836.
65. D. Bougeard, N. Le Calvé, B. Saint Roch, and A. Novak. 1,2,4-Triazole: Vibrational spectra, normal coordinate calculations, and hydrogen bonding // J. Chem. Phys., 1976.-P.5152.
66. Salah M. A. Ridha, Zeyad A. Saleh, Firyal Weli Askar. Theoretical and Experimental Study for FT-IR and UV/VIS Spectra of 1,4-diphenyl-3-(phenylammonio)-1H-1,2,4-triazolium (inner salt) by Using DFT Approach // Physical Chemistry, 2015. -PP.6-15.
67. Muthuraja P., Joselin Beaula T., Sethuram M., Bena Jothy V., Dhandapani M. Hydrogen bonding interactions on 1H-1,2,3-triazole based crystals: Featuring experimental and theoretical analysis //Current Applied Physics-V.18. 2018.-PP.774–784.
68. Saadullah G. Aziz, Shabaan A. Elroby, Abdulrahman Alyoubi, Osman I. Osman, Rifaat Hilal. Experimental and theoretical assignment of the vibrational spectra of triazoles and benzotriazoles. Identification of IR marker bands and electric response properties // J. Mol. Model, 2014.-P.2078.
69. Anna E. C. A raman spectroscopic study of the effects of hydrogen bonding on 1,2,3-triazole // Oxford July, 2013. –p.51.
70. El-Azhary A.A, Suter H.U, Kubelka J. Experimental and theoretical investigation of the geometry and vibrational frequencies of 1,2,3-triazole, 1,2,4- triazole, and tetrazole anions // Journal of Physical Chemistry, 1998 -V.102 -PP.620-629.
71. Bilkan MT. An FT-IR and DFT Study of Solvent Effects on Molecular Parameters and Vibrational Frequencies of 3,5-diamino-1,2,4-triazole // Journal of the Institute of Science and Technology, 2018.
72. Bilkan MT. Structural and spectroscopic studies on dimerization and solvent-ligand complexes of Theobromine // Journal of Molecular Liquids, 2017. -PP.523-532.

73. Sofian G., Noureddine I., Ali M., Fehmi B., Thierry R., et al. Synthesis, structural and spectroscopic features, and investigation of bioactive nature of a novel organic-inorganic hybrid material 1H-1,2,4-triazole-4-ium trixonitrate // *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, 2017.-V.1150.-PP.242-257.
74. Borys O. Substituent effects in hydrogen bonding: DFT and QTAIM studies on acids and carboxylates complexes with formamide // *J. Mol. Model.*, 2014.-PP. 2356-2365.
75. Dandale S. G., Sonar A. S. and Solanki P. R. Antimicrobial Study of 4-(substituted Phenyl)-1H-Imidazol-2(5H)-One // *Thione. Imine. - Chemical, Environmental and pharmaceutical Research*, 2012.-V.3.№1.-PP.47-51.
76. Suwabun C., Chatchai J., Autchara P. From a fundamental study on hydrogen bond Network and Chain mobility in Imidazole and benzimidazole model compounds to various designs and development of benzimidazole-based anhydrous membranes for proton exchange membrane fuel cell // *Journal of Analytical Science & Technology*, 2011.-№2 (Suppl A.-PP.163-167.
77. Caterina B., Bernd K., Martin S. Medicinal Chemist's guide to molecular interactions // *J. Med. Chem.*, 2010.-V.53(14).-PP.5061–5084.
78. Нарзиев Б.Н. О самоасоциация молекулл морфолина пиперидина и пиперизина по данным ИУ-спектроскопии // *Вестник ТГУ. Сер. мат., физ.*, 1991.-№5.-С.150-157.
79. Kroger C., Sattler W., Beger H. *Liebigs. Ann. Chem.*, 1961, 643, pp.128.
80. *Общий практикум по органической химии* // М.: Мир, 1965.-678 с.
81. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д. и др *Органические растворители* // М.: ИЛ, 1958.-518 с.
82. *Свойства органических соединений* / Под. ред. А.А. Потехина // Л.: Химия, 1984.-518 с.
83. *Справочник химика* // М.: Госхимиздат, 1963.-430 с.

84. Химическая энциклопедия // М.: Советская энциклопедия, 1988.-Т.1.-623 с., Т.2.-670 с.
85. Осипов О.А. Справочник по дипольным моментам // М.: Высшая школа, 1971.
86. Корякин Ю.Б., Ангелов И.И. Чистые химические реактивы // М.: Госхимиздат, 1955.-500 с.
87. Смит А. Прикладная ИК спектроскопия // М.: Мир, 1982.-327 с.
88. Кенделла Д. Прикладная инфракрасная спектроскопия // М.: Мир,1970.-376 с.
89. Белл Р.Дж. Введение в фурье-спектроскопию// М.: Мир, 1975.-160 с.
90. Тонков М. В. Фурье-спектроскопия – максимум информации за минимум времени // Соросовский образовательный журнал, 2001.-Т.7.-№1.-С.83-88.
91. Пиментал Д., Мак-Кледлан О. Водородная связь // М.: Мир,1964.-462 с.
92. Абдулов Х.Ш., Муллоев Н.У., Табаров С.Х., Ходиев М.Х. Квантово-химическое определение молекулярной структуры 1,2,4-триазола и расчет его инфракрасного спектра // Журнал структурной химии, 2020. - Т.61.-№4.-С.540-544.
93. Абдулов Х.Ш., Муллоев Н.У., Ходиев М.Х., Файзиева М.Р., Исломов З.З., Файзиева М.Р. Квантово - химическое определение молекулярной структуры 1.2.4-триазола и расчет их колебательного спектра // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук, 2019.-№2.-С.166-171.
94. Nelson F., Marie-Louise J., Robert L. Powel L., Emery U. The NH Stretching vibration and NH–N hydrogen bonding in several aromatic compounds // Tthe journal of chemical physics v.20. №1. 1952. –p.145-152.
95. Ходиев М.Х, Абдулов Х, Муллоев Н.У. Расчет колебательного спектра 1,2,4-триазол,5-тиола // Международная конференция «Актуальные вопросы современной физики» посвященной 80-летию профессора Нарзиева Б.Н. Душанбе, 2018.-С.39.

96. Абдулов Х.Ш., Муллоев Н.У., Ходиев М., Юсупова Дж., Н.Л. Лаврик. Квантово-химическое определение молекулярной структуры 4-хлорметил-1,3-диоксолана и расчёт его колебательного спектра // Вестник ТНУ. Серия естествен. наук, 2019.-№1.-С.169-174.
97. Foresman J.B., Frisch J.M. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian // Pittsburgh: Gaussian Inc,1993. -P.250
98. Helgaker T. Molecular electronic – structure theory // J. Olsen. –New-York: John Wiley & Sons. LTD, 2000.-P.890.
99. Frisch V., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03. Revision B.03 // Pittsburgh: Gaussian Inc, 2003.-P.20.
100. Муллоев Н.У., Ходиев М.Х., Файзиева М.Р., Исломов З.З., Файзиева М.Р. Протонодонорные способности гетероциклических соединений азольного ряда при изменении их электронного и геометрического строения // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук, 2019.-№4.-С.82-86.
101. Муллоев Н.У., Лаврик Н.Л, Ходиев М.Х. Изучение донорно-акцепторных взаимодействий производных 1,2,4-триазола методом ИК спектроскопии // XXXI Симпозиум "Современная химическая физика", Туапсе, 15-22 сентября 2019.-С.205.
102. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействия // Л.: Наука, 1972. -265 с.
103. Муллоев Н.У., Ходиев М.Х. Самоассоциация и ИК-спектры некоторых производных триазолов в твердом состоянии // ДАН РТ, 2018.-Т.61.-№7-8.-С.645-650.
104. Коробков В.С. К вопросу об эмпирических соотношениях между параметрами полос поглощения валентных колебаний ХН-групп и энергия водородной связей // Журнал прикладной спектроскопии, 1973.-Т.19.-№6.-С.1125-1127.

105. Boris K, Niels R. Walet, and Michael C. B. Renormalization group, dimer-dimer scattering, and three-body forces // *Phys. Rev. A* 81, 043628 – Published, 2010.
106. Муллоев Н.У., М.Р.Файзиева., Дж.Юсупова., М.Ходиев., Н.Л. Лаврик. Проявление индукционного эффекта производных пиррола в ИК-спектрах // XXVIII Симпозиум «Современная химическая физика». Туапсе, 2016.-С.269.
107. Муллоев Н.У., Файзиева М.Р., Ходиев М.Х., Н.Л. Лаврик. Влияния окружения на спектральные характеристики валентного колебания N-H группы молекулы карбазола // XXVIII Симпозиум «Современная химическая физика». Туапсе, 2016.-С.270.
108. Mulloev N.U., Lavrik N.L., Khodiev M.Kh., Islomov Z.Z. The study of the effect of the introduction of substituents into the 1,2,4-triazole molecule by IR spectroscopy Russian-Japanese Conference Chemical Physics of Molecules and Polyfunctional Materials October 30-31, 2018 Orenburg. -p.61-63
109. Муллоев Н.У., Файзиева М.Р., Исломов З.З., Юсупова Ж.О., Ходиев М.Х. Влияние структурных факторов на протоно-акцепторные способности гетероциклических соединений // ДАН РТ, 2016.-Т.59.-№3-4.-С. 127-133.
110. Mulloev N. U. Manifestation of the induction effect of pyrrole derivatives in the IR spectra // *Modern Chemical Physics XXVII Tuapse Symposium 2016. collection of theses* September 19-20, 2016.-P.269.
111. Муллоев Н.У., Ходиев М.Х., Исломов З.З., Лаврик Н.Л. Влияние структуры молекул производных триазола на эффективность образования межмолекулярной n-связи // *Журнал структурной химии*, 2020. -Т.61.-№2.-С.246-251.
112. Ходиев М.Х, Ходжазода Т.А, Муллоев Н.У, Лаврик Н.Л. Квантово-химические исследование самоассоциации молекулы 1,2,4-триазол // *Материалы международной научно-практической конференции*,

посвященной 30-летию независимости РТ и 25-летию РТСУ. Душанбе, 15-16 октября 2021.-С.16-20.

113. Муллоев Н.У., Ходиев М.Х., Маджидов Н.А., Лаврик Н.Л. Определение центра связывания в структуре молекул производных триазола при образовании межмолекулярной Н-связи методами ИК спектроскопии и квантовой химии // Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы органической химии»: Сборник тезисов, Новосибирск, 2021.-С.87
114. Suma B. V., Natesh N. N, Madhavan V. Benzotriazole in medicinal chemistry // J. Chem. Pharm. Res., 2011.-V.3(6).-PP.375-381.
115. Allerhand A. and Schleyer P. V. R. Survey of C-H Groups as Proton Donors in Hydrogen Bonding // J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, -p.1715–1723.
116. Hobza P and Havlas Z. Blue-Shifting Hydrogen Bonds // Chem. Rev., 2000.-V.100.-PP.4253–4264.
117. Tschumper G. S., Kelty M. D. Subtle basis set effects on hydrogen bonded systems // Mol. Phys., 1999.-V.96.-PP.493–504.
118. Paesani F., Xantheas S. S., Voth G. A. Infrared spectroscopy and hydrogen-bond dynamics of liquid water from centroid molecular dynamics with an ab initio-based force field // J. Phys. Chem. B., 2009.-V.113.-PP. 13118–13130.
119. Wang C., Danovich D., Shaik S., Mo. Y. A. Unified Theory for the Blue- and Red-Shifting Phenomena in Hydrogen and Halogen Bonds // J. Chem. Theory Comput., 2017.-V.13.-PP.1626–1637.
120. Brauer B., Gerber R. B., Kabelac M., Hobza P., Baker J., Riziq A. G. A. and de Vries A. M. S. Vibrational Spectroscopy of the GC Base Pair: Experiment, Harmonic and Anharmonic Calculations, and the Nature of Anharmonic Couplings // J. Phys. Chem. A, 2005.-№109.-PP.6974–6984.
121. Tuttle T., Graefenstein J., Wu A., Kraka E., Cremer D. Analysis of the NMR Spin-Spin Coupling Mechanism Across a H-Bond: Nature of the H-Bond in Proteins // J. Phys. Chem. B., 2004.-V.108.-PP.1115–1129.

122. Allen F. H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising // *Acta Crystallography.*, 2002, 58, -p. 380–388.
123. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond // Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960.-p.88.
124. Stone A. J. Natural Bond Orbitals and the Nature of the Hydrogen Bond // *J. Phys. Chem. A.*, 2017.-V.121.-PP.1531–1534.
125. Mulliken R. S. Molecular Compounds and their Spectra. II // *J. Am.Chem. Soc.*, 1952.-V.74.-PP.811–824.
126. Nemes C.T., Laconsaya C. J., M.Galbraith J. Hydrogen bonding from a valence bond theory perspective: the role of covalency // *Physical Chemistry Chemical Physics.*, 2018.-V.20.-P. 20963-20969
127. Pimentel G. C. and McClellan A. L. The Hydrogen Bond // W. H. Freeman and Co. San Francisco and London, 1960.-475 p.
128. Муллоев Н.У., Ходиев М.Х, Файзиева М.Р., Исломов З.З., Лаврик Н.Л. Исследование образование водородной связи 1,2,3-бензотриазола с протоноакцепторными растворителями методом Ик-спектроскопии // *Материалы республиканской научно-практической конференции, «Современные проблемы физики конденсированного состояния и ядерная физика».* Душанбе, 19 февраля 2020.-С.95-98.
129. Муллоев Н.У., Ходиев М.Х. Межмолекулярные взаимодействия в молекулах производных триазола и его растворах по данным ИК-спектроскопии и неэмпирических расчетов // *Материалы Симпозиума физиков Таджикистана. Физико-технический институт им. С.У.Умарова НАНТ, 25-26 ноября 2021.-С.57-60.*
130. Муллоев, Н.У., Ходиев М.Х., Лаврик Н.Л. ИК-спектроскопическое исследования и *ab initio* расчеты образования Н-комплексов 1,2,3-бензотриазола с протоноакцепторными молекулами // *Сборник тезисов докладов Всероссийской научной конференции с международным участием «Современные проблемы органической химии».* Новосибирск, 2021.-С.86.