

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**

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук**

Душанбе – 2022

Работа выполнена на кафедре оптики и спектроскопии Таджикского национального университета.

Научные руководители: **Муллоев Нурулло Урунбоевич** - доктор физ.-мат. наук, доцент, зав. кафедрой оптики и спектроскопии Таджикского национального университета;

Лаврик Николай Львович - доктор хим. наук, ведущий научный сотрудник Института химической кинетики и горения им. В.В.Воеводского СО РАН.

Официальные оппоненты: **Константин Станиславович Рутковский** - доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры молекулярной спектроскопии Санкт-Петербургского государственного университета

Исобаев Музафар Джумаевич-доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией органического синтеза Институт химии им. В.И.Никитина НАНТ

Ведущая организация: ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

Защита состоится « 7 » Июня 2022 г. в 10:00 часов на заседании объединенного диссертационного совета 99.0.057.02 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Таджикском национальном университете по адресу: 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, проспект Рудаки, 17, факс (992-372)21-77-11. Зал заседаний диссертационных советов.

Отзывы направлять по адресу: 734025, г. Душанбе, проспект Рудаки, 17, ТНУ, диссертационный совет 99.0.057.02, E-mail: tgnu@mail.tj.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Таджикского национального университета (www.tnu.tj).

Автореферат разослан « ____ » _____ 2022 г.

Ученый секретарь объединённого
диссертационного совета 99.0.057.02
кандидат физ.-мат. наук, СЧС

_____ Табаров С.Х.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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.

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.

С помощью ИК-спектроскопии можно быстро и надёжно идентифицировать разнообразные функциональные группы, изучать внутри- и межмолекулярное взаимодействие и, в частности, образование водородных связей. В связи с этим изучение возможностей 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 их изменение под действием внешних факторов.

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 молекуляр-

ных 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.

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 протоноакцепторного центра в производных триазола при образовании Н-комплекса;

- изучение природы образования Н-комплексов 1,2,3-бензотриазола с протоноакцепторными 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 насто-

ящее время являются современным инструментом изучения природы образования Н-комплексов.

Объект исследования. Объектом исследования является 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 строений 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 1,2,3-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 H-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, протонодонорных и протонакцепторных свойств;

-выявление электростатического и ковалентного вкладов при образовании H-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 H-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.

На рис. 1 в качестве примера представлены молекулярные структуры и заряды на атомах молекул 1,2,4-триазола (*a*) и 1,2,3-бензотриазола (*б*), рассчитанные методом функционала электронной плотности B3LYP/6-31++ G (d, p) с использованием комплекса программ Gaussian.

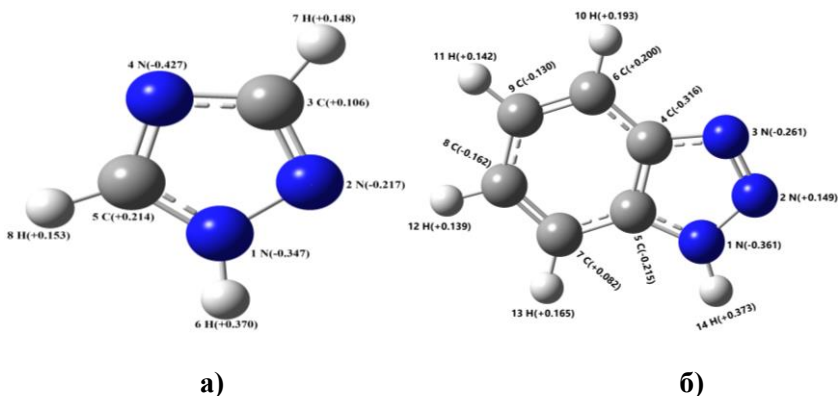


Рис.1. Молекулярная структура и заряды на атомах молекул:
a - 1,2,4-триазола; *б* - 1,2,3-бензотриазола.

При известных данных о молекулярной структуре и наборе силовых постоянных можно рассчитать частоты всех нормальных колебаний любого соединения.

Теоретический расчет ИК-спектров выполнен в рамках теории колебательных спектров сложных молекул с применением созданной на её основе комплексной программы LEV-100, использующей метод фрагментов. На основе вычисленных спектральных параметров нами выполнено полное отнесение экспериментальных полос поглощения и дана интерпретация всех фундаментальных колебаний.

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

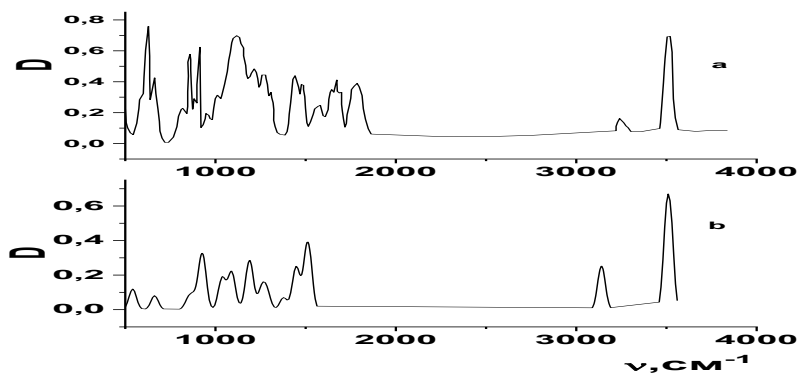


Рис. 2. Экспериментальный (a) и теоретический (b) ИК-спектры 1,2,4-триазола.

Как видно из рис. 2, расчётный ИК-спектр удовлетворительно 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 3141, 883 и 842 см^{-1} , значительно разнятся.

В данной главе также приведены результаты исследования влияния изменения электронной и геометрической структур на эф-

фektivность образования Н-связи производных триазола в твёрдой фазе. Особое внимание было уделено анализу спектров валентных колебаний связей N-H, которые надёжно регистрируются и чувствительны к изменению структуры молекулы. Измерения спектров проводились для твёрдых образцов в виде таблеток с KBr.

На рис. 3 представлены ИК-спектры поглощения исследованных соединений в твёрдом состоянии (1 - 1,2,3-бензотриазол, 2 - 1,2,4-триазол, 3 - 1,2,4-триазол-тиол-5, 4 - 3-метил-1,2,4-триазол-тиол-5) в диапазонах частот 3500-2000 см^{-1} (а) и 1700-400 см^{-1} (б).

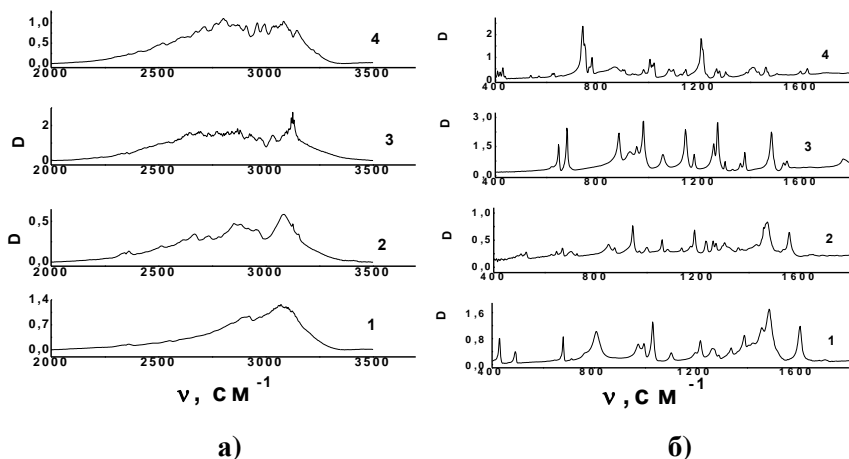


Рис. 3. ИК-спектры поглощения производных триазола в диапазонах частот 3500-2000 см^{-1} (а) и 1700-400 см^{-1} (б): 1 - 3-метил-1,2,4-триазол-тиол-5, 2 - 1,2,4-триазол-тиол-5, 3 - 1,2,4-триазол, 4 - 1,2,3-бензотриазол.

Как видно, 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 см^{-1} являются очень широкими и сложно структурированными.

Сдвиг положения максимума полосы поглощения колебаний N-H-связей в область низких частот и её уширение является надёжно установленным фактом образования Н-связи. Также надёжно установлено, что больший низкочастотный сдвиг соответствует более сильной Н-связи. Таким образом, проявление в спектрах моле-

кул твердофазных производных триазола колебаний N-H связей в более низкочастотной, по сравнению с жидкофазными мономерным состоянием ($\nu_{\text{NH}} \sim 3500 \text{ см}^{-1}$), свидетельствует о том, что в твёрдом состоянии молекулы производных триазола связаны между собой водородными связями, т.е. находятся в форме ассоциатов.

Образование ассоциатов различного 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 открытых атомов азота в положении 2 или 4 (рис. 4).

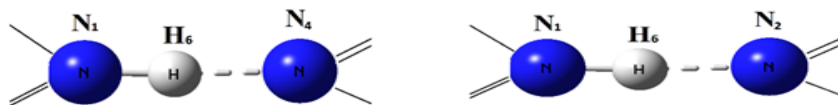


Рис. 4. Примерная схема образования Н-комплексов для соединений 1 – 3.

В четвертой главе приводятся результаты исследований по спектроскопическому проявлению влияния изменения электронной и геометрической структур молекул на протондонорную и протонакцепторную способности исследованных соединений.

На рис. 5 представлены ИК-спектры поглощения родственных гетероциклических соединений азольного ряда (1 - пиррол, 2 - 1,2,3-бензотриазол, 3 - 1,2,4-триазол) в области валентных колебаний N-H- групп свободных молекул.

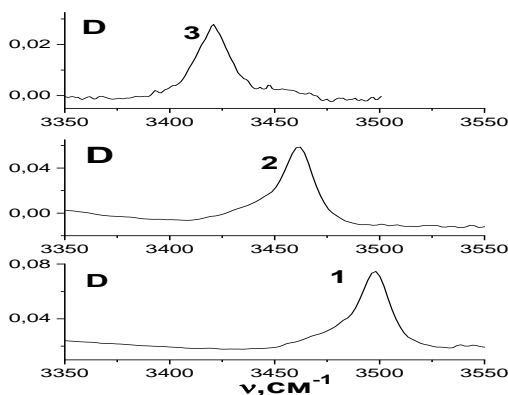


Рис. 5. Форма и положение полосы поглощения валентного колебания группы ($\nu_{\text{NHсв}}$) свободных молекул гетероциклических соединений в среде CCl_4 :
1 - пиррол,
2 - 1,2,3-бензотриазол,
3- 1,2,4-триазол.

Видно, что полоса, обусловленная валентными колебаниями N-H-групп свободных молекул, является узкой, симметричной и одиночной, что позволяет данное колебание использовать в качестве характеристического при исследовании образования H-связей.

Присоединение к пиррольному циклу двух атомов азота в положениях 2 и 3 и бензольного кольца (соединение 2) приводит к смещению частоты колебания группы N-H свободных молекул в низкочастотную область спектра на 35 см^{-1} и проявляется при 3462 см^{-1} . При введении двух атомов азота в положения 2 и 4 (соединение 3) частота колебаний ν_0 смещается в низкочастотную область спектра на 75 см^{-1} и наблюдается при 3422 см^{-1} .

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 группы N-H в сторону введенных заместителей, в частности, общая электронная пара связи N-H 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.

В данной главе также приведены результаты исследования корреляции между величинами отрицательных зарядов в азольном кольце молекул 1,2,4-триазола, 1,2,4-триазол-тиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазол-тиола-5 и положением максимумов N(1)-H полос. На рис. 6 *a-в* представлены зависимости величин M_I (центр тяжести спектра, первый момент) от величины заряда $|q|$ для разных атомов азота. Как видно, имеет место монотонное уменьшение величины M_I (увеличение силы H-связи) с увеличением заряда $|q|$ только для атома N(4) (рис.6.в). Для других атомов азота этих производных 1,2,4-триазола такая корреляция отсутствует (рис.6. *a, б*).

Наличие корреляции между величиной отрицательного заряда на атоме N(4) в азольном кольце и величиной сдвига N(1)-H полосы позволяет сделать заключение о том, что связь N(1)-H в производных 1,2,4-триазола преимущественно образуется с атомом N(4) (N(1)-H \cdots N(4)). Заключение относительно образования H-связи между атомами водорода N(1)-H в производных 1,2,4-триазола и

атомом N(4) соседней молекулы подтверждается квантово- химическими расчётами.

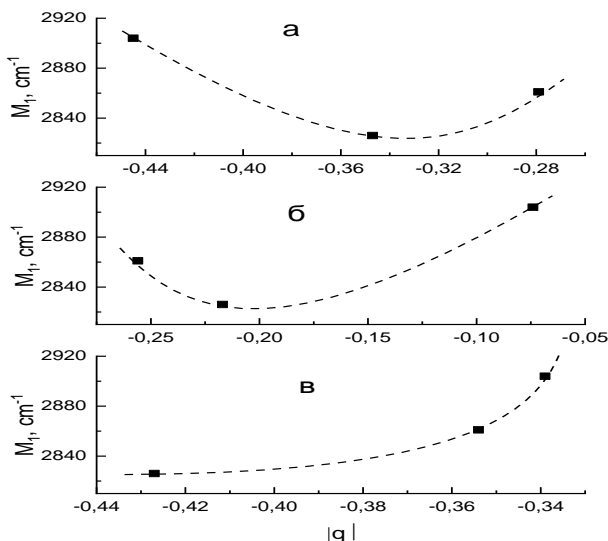


Рис. 6.
Зависимость
величин M_{11} от
величины заряда
 $|q|$ для разных
атомов азота: а -
N(1); б - N(2); в -
N(4).

На рис. 7 показана оптимальная молекулярная структура водородно-связанного комплекса 1,2,4-триазола.

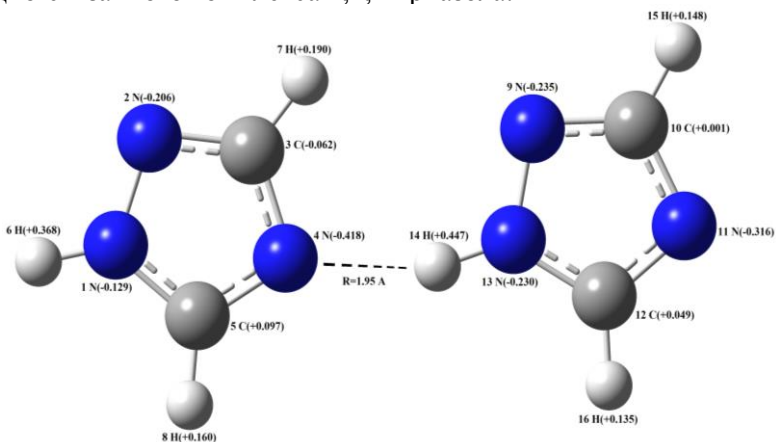


Рис. 7. Молекулярная структура димера 1,2,4-триазола.

Видно, что наибольший положительный заряд на атомах водорода группы N(1)-H (+0,447) и наибольший отрицательный заряд на атоме N(4) (-0,418) соседней молекулы. Кроме того, расстояние между этими атомами является наименьшим и составляет $R=1,95\text{\AA}$. Поэтому электростатическое взаимодействие с этими атомами сильнее, чем взаимодействие между другими атомами. В связи с этим, водородная связь, по-видимому, образуется между водородом N(1)-H и атомом N(4) соседней молекулы 1,2,4-триазола.

Таким образом, на основании анализа результатов ИК-спектроскопии и квантово-химических расчётов можно сделать заключение, 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 связью N(1)-H и атомом N(4) соседней молекулы.

В главе IV также приводятся результаты исследования образования Н-комплексов между молекулами 1,2,3-бензотриазола и молекулами акцептора протона. Интерес к изучению спектроскопических свойств молекулы 1,2,3-бензотриазола связан с тем, что, во-первых, отсутствует какая-либо информация о протонодонорной способности этой молекулы, во-вторых, в последнее время интерес к свойствам производных 1,2,3-бензотриазола заметно возрос со стороны фармакологов.

В качестве акцепторов протона нами были выбраны ацетонитрил, ацетон, диоксан и диметилформамид (ДМФА). В качестве нейтрального растворителя использовали четыреххлористый углерод CCl_4 . В растворах образуются Н-комплексы типа $N-H\dots R$, где $R-C \equiv N, C=O$ группы.

На рис. 8 приведены ИК-спектры Н-комплексов 1,2,3-бензотриазола с разными молекулами в области валентных колебаний NH-групп в среде CCl_4 .

В разбавленном растворе 1,2,3-бензотриазола в CCl_4 наблюдается симметричная полоса поглощения с частотой 3462см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями NH-групп. При добавлении в раствор молекул ацетонитрила (б), ацетона (в), диоксана (г), ДМФА (д) полоса поглощения изменяется и проявляются все спектральные признаки образования Н-комплексов посредством водородной связи между N-H группой 1,2,3-бензотриазола и атомами O(N) молекул ацетонитрила, ацетона, диоксана и ДМФА.

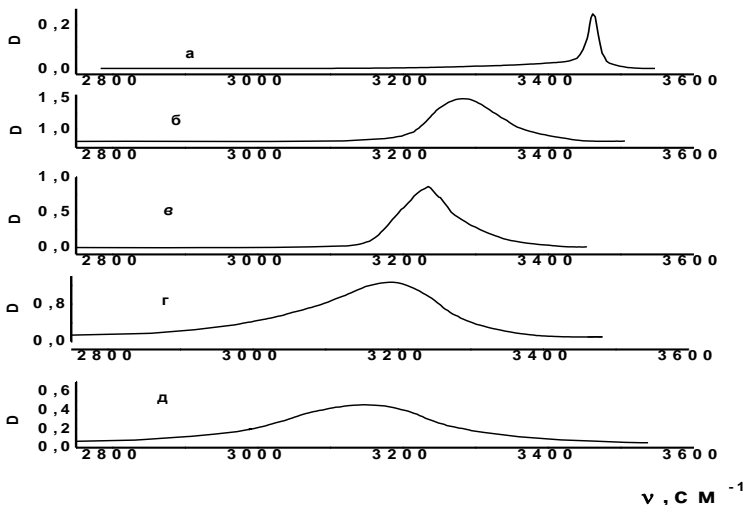


Рис. 8. Экспериментальные ИК-спектры поглощения мономера 1,2,3-бензотриазола в среде CCl_4 ($C_{1,2,3\text{-бенз}} = 0,0047$ моль/л) (а) и его комплексов с ацетонитрилом (б), ацетоном (в), диоксаном (з), ДМФА (д) в области валентных N–H колебаний ($C_{\text{акцеп}} = 0,46$ моль/л).

Смещение полосы поглощения группы N–H мономера 1,2,3-бензотриазола при образовании H-комплексов подтверждается результатами квантово-химических расчетов. На рис. 9 (а-д) представлены расчётные ИК-спектры поглощения мономера 1,2,3-бензотриазола (а) и его H-комплексов с ацетонитрилом (б), ацетоном (в), диоксаном (з) и ДМФА (д) в области валентных N–H колебаний.

Согласно расчетам, частота валентных колебаний NH- групп мономера 1,2,3-бензотриазола составляет 3461 см^{-1} (рис. 9 а). При образовании водородной связи с молекулами акцепторов протона это полоса смещается в область низких частот (рис. 9 б, в, з, д). Для минимизации расхождения рассчитанных и измеренных значений частот валентных колебаний использован метод масштабирования. Поскольку в области поглощения комплексов отсутствуют дополнительные максимумы, можно полагать, что H-связь образуется, в основном, посредством групп NH. Это совпадает с оптимальной молекулярной структурой водородо-связанного комплекса 1,2,3-

бензотриазола с протоноакцепторными молекулами, рассчитанной квантово-химическим методом.

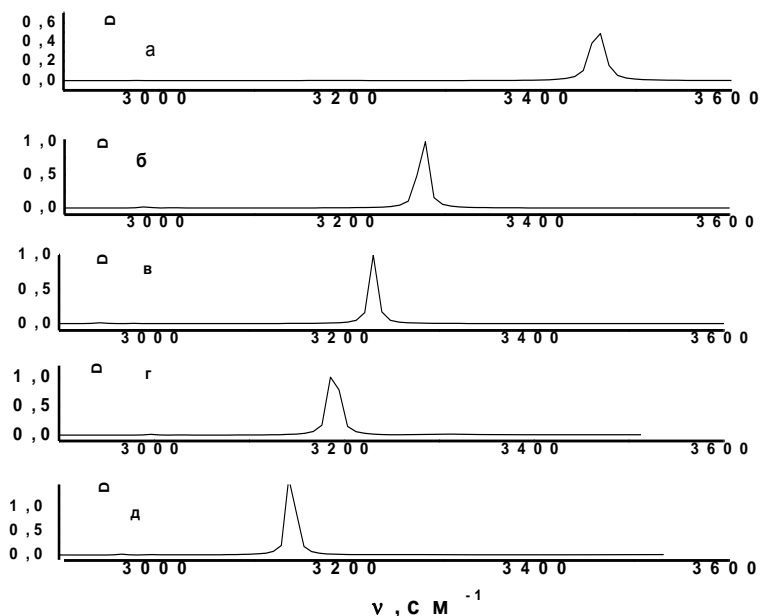


Рис. 9. Расчётные ИК-спектры поглощения мономера 1,2,3-бензотриазола (а), его комплексов с ацетонитрилом (б), ацетоном (в), диоксаном (г), ДМФА (д).

На рис. 10 в качестве примера представлены расчётные молекулярные структуры водородо-связанных комплексов 1,2,3-бензотриазола с ДМФА.

Из рис.10., видно, что наибольший положительный заряд на атомах водорода группы N(17)-H(26)(+0.517) молекула 1,2,3-бензотриазола и наибольший отрицательный заряд на атоме O(1) (-0.552) соседней молекулы. Кроме того, расстояния между этими атомами является наименьшим и составляет $R=1,82 \text{ \AA}$. Поэтому электростатическое взаимодействие между этими атомами сильнее, чем взаимодействие между другими атомами. В связи с этим, водородная связь, по-видимому, образуется между водородом N(17)-H(26)-группы и атомами O(1) соседних молекул ДМФА.

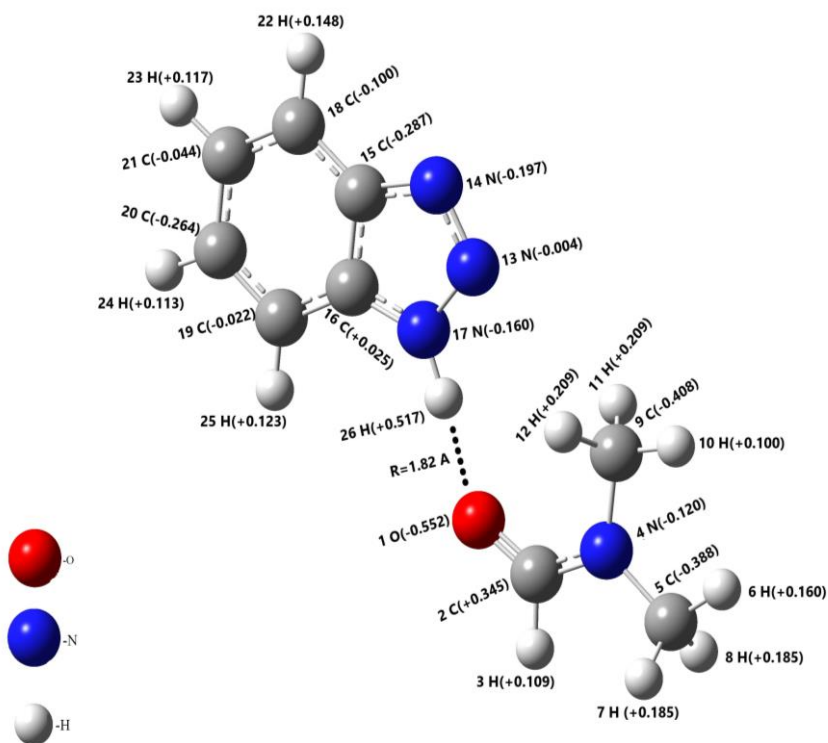


Рис. 10. Расчётные молекулярные структуры водородо-связанных комплексов 1,2,3-бензотриазола с ДМФА

Спектральные и энергетические параметры Н-комплексов 1,2,3-бензотриазола в растворах с протоноакцепторными растворителями различной силы и природы в нейтральной среде CCl_4 приведены в таблице 1.

На рис. 11 показана зависимость сдвига полосы NH-колебаний молекул 1,2,3-бензотриазола от величины 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 ак-

цептора протона в Н-комплексе, соответственно, r – величина оптимального расстояния между молекулами в Н-комплексе.

Таблица 1.

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

№		$\nu_{\text{эксп.}}$, см^{-1}	$\Delta\nu_{\text{эксп.}}$, см^{-1}	$\nu_{\text{расч.}}$, см^{-1}	$\Delta\nu_{\text{расч.}}$, см^{-1}	$-\Delta H_{\text{эксп.}}$, кДж/моль	$-\Delta H_{\text{расч.}}$, кДж/моль	Тип связи
1	CCl_4	3462	-	3461	-	-	-	-
2	<i>a</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	$\text{NH}\dots\text{O}=\text{C}$

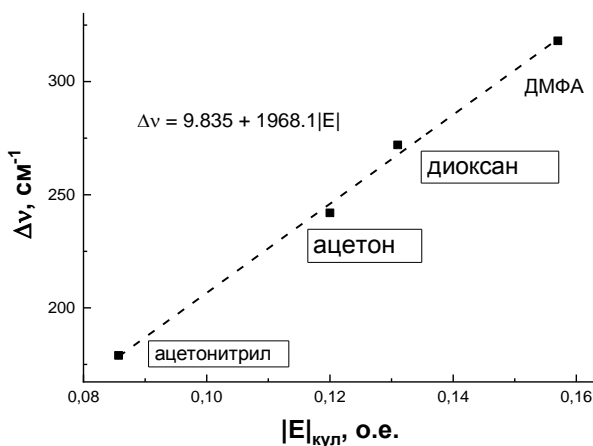


Рис. 11. Зависимость сдвига полосы NH-колебаний в молекуле 1,2,3-бензотриазола от энергии кулоновского взаимодействия между атомом водорода молекулы 1,2,3-бензотриазола и атомом B молекулы акцептора протона при образовании Н-комплекса.

Как видно из рис. 11., имеется корреляция между величинами $\Delta\nu$ и $|E|$: с увеличением $|E|_{\text{кул}}$ величина $\Delta\nu$ линейно увеличивается. Связь между этими величинами удовлетворительно описывается линей-

ной 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 протоноакцепторными молекулами имеет преимущественно электростатическую природу.

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

Из полученных данных следует, что для оптимальной геометрической структуры Н-комплекса, которая образуется в результате взаимодействия молекул 1,2,3-бензотриазола с донорно-акцепторными молекулами, необходимо такое расположение взаимодействующих молекул, чтобы их активные центры (N-H^{δ+}...A^{δ-}) непосредственно формирующие Н-связи, имели наибольшее электростатическое (кулоновское) взаимодействие, которое определяется оптимальным пространственным расположением взаимодействующих молекул и величиной зарядов на взаимодействующих атомах.

Основные результаты и выводы

1. Изменение электронной и геометрической структуры молекул гетероциклических соединений производных триазола при введении заместителей разной природы приводит к изменению их спектральных характеристик.

2. Удовлетворительное совпадение расчётных частот максимумов полос поглощения производных триазола с экспериментальными частотами позволяет считать, что выбранное силовое поле и электрооптические параметры могут быть использованы для расчёта колебательных спектров и интерпретации ИК-спектров других гетероциклических соединений.

3. Изменение электронной и геометрической структуры гетероциклических соединений при введении в цикл новых структурных элементов приводит к изменению их донорно-акцепторных свойств. Наблюдаемые изменения спектроскопических и донорно-акцепторных свойств гетероциклических соединений связаны с индукционным и мезомерным влиянием вводимых структурных

фрагментов на равновесную электронную конфигурацию функциональных N-H- групп.

4. Для молекул 1,2,4-триазола, 1,2,4-триазол-тиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазол-тиола-5 в поликристаллическом состоянии Н-связи преимущественно образуются между атомами Н связи N(1)-Н и атомом N(4) соседней молекулы.

5. В нейтральных растворах 1,2,3-бензотриазола с протон-акцепторными молекулами образуются Н-комплексы типа N-H...BR, (R – это C=N, C=O) между молекулами гетероциклов и протон-акцепторными молекулами. Образование Н-комплексов приводит к изменению положения и формы полосы ν_{NH} 1,2,3-бензотриазола. Н-комплексы имеют донорно-акцепторную природу. Их строение, спектральные и энергетические свойства зависят от величины силы кулоновского взаимодействия структурных фрагментов, образующих Н-комплексы.

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

Список публикаций по теме диссертации

1. Муллоев Н.У., Ходиев М.Х., Исломов З.З., Лаврик Н.Л. Влияние структуры молекул производных триазола на эффективность образования межмолекулярной Н-связи // Журнал структурной химии, 2020.-Т.61.-№2.-С. 246-251.

2. 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.

3. Муллоев Н.У., Ходиев М.Х., Файзиева М.Р., Исломов З.З., Файзиева М.Р. Протонодонорные способности гетеро циклических соединений азольного ряда при изменении их электронного и геометрического строения // Вестник ТНУ. Серия естественных наук, 2019.- №4.-С.82-86.

4. Муллоев Н.У., Ходиев М.Х. Самоассоциация и ИК-спектры некоторых производных триазолов в твердом состоянии // Доклады АН Республики Таджикистан, 2018.-Т.61.-№7-8.-С.645-650.

5. Муллоев Н.У., Ходиев М.Х. Межмолекулярные взаимодействия и акцепторные свойства некоторых азотсодержащих гетеросоединений по ИК-поло-сам поглощения групп NH-ассоциированных молекул // Вестник ТНУ. Серия естественных наук, 2018.-№4.-С.169-175.

6. Муллоев Н.У, М.Файзиева, М.Нуруллоев, З.З.Исломов, Юсупова Дж., Ходиев М.Х. Влияние структурных факторов на протон-акцепторные способности гетероциклических соединений // Доклады АН Республики Таджикистан, 2016.-Т.59.-№3-4.-С.126-132.

7. Муллоев Н.У., Ходиев М.Х., Лаврик Н.Л. ИК-спектроскопическое исследование и *ab initio* расчеты образования Н-комплексов 1,2,3-бензотриазола с протон-акцепторными молекулами. // Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы органической химии»: Сборник тезисов. Новосибирск, 2021.-С.86.

8. 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.

9. 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.

10. Mulloev N.U., Lavrik N.L., Khodiev M., Islomov Z.Z. The study of the effect of the introduction of substituents into the 1,2,4-triazole molecule by IR spectroscopy. // Chemical Physics of Molecules and Polyfunctional Materials. Russian-Japanese Conference: proceedings. Orenburg, 2018.-PP.62-64.