

На правах рукописи

ГАЕНКО АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ *Вег*

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОТОТРОПНОЙ ТАУТОМЕРИИ
АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ В ОСНОВНОМ И ВОЗБУЖДЁННОМ
СОСТОЯНИЯХ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ**

02 00 03 — органическая химия

02 00 04 — физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК**



Санкт-Петербург
2008

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Целинский Игорь Васильевич

Официальные оппоненты доктор химических наук, профессор
Беляков Александр Васильевич

доктор химических наук, профессор
Барановский Виктор Иванович

Ведущая организация Санкт-Петербургский государственный технологический институт растительных полимеров

Защита состоится «12» декабря 2007 г в _____ часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212 230 02 при Государственном образовательном учреждении профессионального высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Отзывы на автореферат в одном экземпляре, заверенные печатью, просим направлять по адресу 190013, Санкт-Петербург, Московский пр д 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет Факс (812)-712-77-91

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке института

Автореферат разослан «29» декабря 2007 г

Ученый секретарь совета Д 212 230.02

к. х. н., доцент *Соколова Н. В.*



Общая характеристика работы

Актуальность темы Азот- и азоткислородсодержащие ароматические гетероциклы — азины, азолы оксазолы, оксадиазолы — составляют одну из наиболее известных на сегодняшний день группу гетероциклических систем Соединения, включающие эти фрагменты, широко применяются в медицине, технике, сельском хозяйстве, химической промышленности и других областях Азины, азолы, оксазолы и оксадиазолы также служат интересными и показательными моделями в разнообразных физико-химических и теоретических исследованиях

Многие химические, физико-химические и биологические свойства вышеназванных соединений тесно связаны с их способностью выступать в качестве кислоты или основания, а также подвергаться прототропным таутомерным превращениям С другой стороны, техническое использование подобных соединений (флуоресцентные индикаторы, органические светодиоды, фотохромные системы), применимость в органическом синтезе (фотохимические методы синтеза), участие в биохимических процессах (фотосинтез, световосприятие, мутагенез), ряд физико-химических и эксплуатационных характеристик (спектр поглощения и флуоресценции, термическая стабильность, фотостойкость) определяются структурой и свойствами возбужденных состояний Особый интерес представляют низшие по энергии триплетные и синглетные состояния

Непосредственное изучение возбужденных состояний представляет собой весьма сложную экспериментальную задачу Именно для этого класса проблем необходимо привлечение теоретических методов квантовой химии

Изучение свойств возбужденных состояний гетероциклов, в особенности полиазотистых гетероциклов, анализ взаимосвязей строение-свойство, объяснение известных и предсказание новых свойств и реакций требуют применения современных высокопроизводительных и строгих методов теории электронной структуры, учитывающих эффекты электронной корреляции Не менее важной проблемой является интерпретация полученных численных результатов в терминах органической и физической химии

Несмотря на значительное количество исследований кислотно-основных и таутомерных равновесий гетероциклов в основном состоянии, ощущается

недостаток работ, посвященных систематическому изучению этих процессов в возбужденных состояниях, особенно для богатых энергией циклов, содержащих близко расположенные гетероатомы

Цель работы Исследование явления прототропной таутомерии и кислотно-основных свойств в возбужденных состояниях азоткислородсодержащих гетероциклических молекул с применением современных методов вычислительной химии, установление возможных закономерностей типа «структура – свойство» и их интерпретация с точки зрения теории электронной структуры

В качестве основных объектов исследования были выбраны производные пятичленных азоткислородсодержащих гетероциклов 1,3,4-оксадиазолов и 1,2,5-оксадиазолов (фуразанов) Выбор этих структур обусловлен их практической значимостью в качестве основы высокоэнергетических, люминесцентных и биологически активных соединений, сравнительно малой изученностью их возбужденных состояний (особенно аминифуразанов) и теоретическим интересом, который представляют собой циклические структуры с соседними гетероатомами Дополнительно в качестве тестовых объектов были выбраны симметричные шестичленные полиазотистые гетероциклы (азины)

В процессе работы предполагалось решить следующие задачи

— Проанализировать изменение основности гетероциклических атомов азота при возбуждении на примере молекул азинов Сопоставить результаты анализа различными методами с имеющимися экспериментальными данными

— Изучить кислотно-основные свойства замещенных 1,3,4-оксадиазолов в возбужденном состоянии, определить взаимную стабильность таутомерных протонированных форм, проанализировать влияние заместителей

— Исследовать процесс фототаутомеризации замещенных 1,3,4-оксадиазолов, приводящий к явлению внутримолекулярного фотопереноса протона (ВМФПП) проанализировать влияние заместителей

— Изучить процесс возможной амино-иминной таутомерии в 3-амино-1,2,5-оксадиазолах (аминифуразанах) в возбужденном состоянии, определить взаимную стабильность таутомерных протонированных форм, про-

анализировать влияние заместителей

— Дать наглядную интерпретацию полученных результатов в терминах перераспределения электронной плотности и участия отдельных фрагментов молекулы в фотовозбуждении

Научная новизна Исследованы кислотно-основные свойства и таутомерные превращения возбужденных состояний молекул азот- и азоткислородсодержащих гетероциклов и их производных азинов, 2-R-5-фенил-1,3,4-оксадиазолов, 2-(*o*-гидроксифенил)-5-(*n*-R-фенил)-1,3,4-оксадиазолов, 3-амино-4-R-фуразанов. Изучено влияние заместителей на спектральные характеристики нейтральных и таутомерных протонированных форм фенил-R-оксадиазолов, на параметры процесса фотопереноса протона в замещенных *o*-гидроксицифенилоксадиазолах, на относительную стабильность аминных и иминных таутомерных форм аминофуразанов в возбужденном состоянии

Недавно разработанный квантово-химический метод GVVPT2 впервые применён к молекулам азинов, установлена хорошая воспроизводимость энергий возбужденных состояний азотсодержащих гетероциклов

Установлена предпочтительность образования 4Н-таутомерных протонированных форм в возбужденных состояниях фенил-R-оксадиазолов. Объяснён эффект замедления реакции фотопереноса протона в *o*-гидроксицифенилоксадиазолах при наличии электронодонорного заместителя

Теоретическим расчетом подтверждено предположение о протонировании аминофуразанов по экзоциклическому атому азота, установлена предпочтительность протонирования по 5-N атому в возбужденном состоянии. Обнаружен процесс фотолитического раскрытия цикла по противоположной аминогруппе связи N-O в аминофуразанах, по ближайшей к аминогруппе связи N-O в экзоциклически протонированных аминофуразанах. Для 3-амино-4-нитрофуразана предсказан эффект фотопереноса протона посредством нитрогруппы (Nitro-Assisted Proton Transfer, NAPT), ранее не наблюдавшийся для соединений этого ряда.

Показана применимость дескрипторов ЖМКО к возбужденным состояниям молекул. Свойства возбужденных состояний и влияние заместителей на них проанализированы с помощью карт дифференциальной (разност-

ной) электронной плотности

Практическая значимость. Предложенный метод построения карт дифференциальной электронной плотности на основе результатов расчета методом TDDFT позволяет анализировать и наглядно интерпретировать влияние заместителей на структуру и свойства возбужденных состояний, что необходимо для предварительного отбора перспективных структурных фотохимических и фотофизических характеристик соединений для последующего синтеза

Применение дескрипторов ЖМКО к возбужденным состояниям открывает путь к быстрой оценке кислотно-основных свойств возбужденных состояний больших молекул, что может быть использовано для исследования фотопроцессов (фотосинтез, радиационный мутагенез, фототропизм и др.) в биологических системах *in silico* как альтернатива дорогостоящим *in vitro* и *in vivo* экспериментам

Интеграция программного кода GVVPT2 с высокоэффективным атомно-интегральным кодом пакета MOLCAS, выполненная автором в процессе работы над диссертацией, делает возможным применять новый прецизионный квантовохимический метод к большему числу молекул с меньшими затратами вычислительных ресурсов

Предсказанные фотохимические превращения замещенных аминифуранов могут быть использованы в органическом синтезе

Апробация работы Существенная часть результатов работы докладывалась на семинарах в Университете Сев Дакоты, г. Гранд Форкс, США, и Университете Южн Калифорнии, г. Лос Анжелес, США. По теме работы представлен стендовый доклад на 38-й конференции Американского химического общества (г. Херши (Hershey), Пенсильвания, США)

Публикации По результатам диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых международных журналах и 1 доклад на научной конференции

Объем и структура работы Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка использованной литературы (160 наименований). Каждая из глав посвящена исследованию одного ряда соединений и содержит соответствующее введение с обзором имеющихся литера-

турных данных, описание методики вычислений, результаты и обсуждение
Диссертация изложена на 153 страницах машинописного текста, содержит
37 таблиц, 16 рисунков

Основное содержание работы

Во введении показана актуальность проблемы, дана краткая характеристика и обоснование выбора объектов исследования, сформулирована его основная цель и конкретные задачи

В первой главе кратко рассмотрены теоретические основы квантовохимических подходов, применяемых в данной работе. Показана взаимосвязь подходов и сопоставлены их достоинства и недостатки

Вторая глава посвящена применению обобщенной теории возмущений Ван-Влека 2-го порядка (GVVPT2) к изучению вертикальных возбуждений бензола и шестичленных азотсодержащих гетероциклов (пиридина (I), пиперазина (II), пиридазина (III), s-триазина (IV), s-тетразина (V))

Эти структуры выступают как строительные блоки биологически активных соединений и биомолекул, основа высокоэнергетических материалов. Так как для них накоплен значительный объем спектроскопических данных и экспериментальных данных по кислотно-основным свойствам основного состояния, а также благодаря небольшому числу атомов и высокой симметрии, делающим возможным применение к ним прецизионных методов квантовой химии, эти молекулы служат обычным «пробным камнем» теоретических исследований. Тем не менее, проведены лишь отдельные исследования кислотно-основных свойств их возбужденных состояний. Сложная структура спектров (большое число возбуждений низкой энергии, отвечающих $n\text{-}\pi^*$, $\pi\text{-}\pi^*$ переходам, двухэлектронным переходам n , $n\text{-}\pi^*$, π^* и $n^2\text{-(}\pi^*)^2$ типов) указывает на необходимость сбалансированного учёта электронной корреляции для количественно верного описания возбужденных состояний

При расчётах полная группа симметрии молекул была понижена до максимальной подгруппы, общей с D_{2h} . Расчёты выполнялись в двух- и трёхэкспоненциальных базисах (cc-pVDZ, ANO-S в контракции 3s2p1d, ANO-L в контракции 4s3p2d). Активное пространство включало в себя 6 валентных π -орбиталей и орбитали неподелённых электронных пар атомов

азота, т е $(6 + 2n)$ электронов на $(6 + n)$ орбиталях, где n — число атомов азота в гетероцикле Из активного пространства исключались диффузные виртуальные π -орбитали ридбергова типа

Была разработана специальная программа для обеспечения доступа из программного пакета UNDO0, реализующего метод GVVPT2, к одно- и двухэлектронным интегралам, рассчитанным программным пакетом Molcas 6 4

Рассчитанные методом GVVPT2 значения вертикальных энергий возбуждения соединений I, II, IV, V были сравнены с взятыми из научной литературы результатами расчетов методами CASPT2, STEOM-CC и экспериментальными данными Также были проведены расчеты основного и возбужденных состояний нейтральных и протонированных по атому азота молекул азинов I–V методом TDDFT (B3-LYP, cc-pVDZ), и результаты были сопоставлены с таковыми, полученными методом GVVPT2 Показано, что метод GVVPT2 может быть с успехом применен к расчету энергий возбужденных состояний бензола и шестичленных азотсодержащих гетероциклов Даже при использовании вышеуказанного активного пространства средних размеров среднеквадратичные отклонения рассчитанных значений энергий вертикального возбуждения от экспериментальных оценок не превышают 0 30 эВ

Результаты расчета менее ресурсоемким методом TDDFT показывают вполне удовлетворительное согласие как с GVVPT2, так и с экспериментальными результатами для низших возбужденных состояний (табл 1) Методом DFT/TDDFT (B3-LYP, cc-pVTZ) было проанализировано изме-

Таблица 1 Энергии низших (S_1 , $n-\pi^*$) возбуждений молекул азинов, эВ

Соед, симм	GVVPT2	Эксп	TDDFT
Пирилин B_1	4 98	4 59 ^a	4 80
Пиразин B_{3u}	4 05	4 20 ^b	3 96
s-Триазин A_1'	4 21	4 49 ^{c*}	4 48
s-Тетразин B_{3u}	2 01	2 25 ^d	2 24

^aL J Goodman с соавт // *Mol Spectr* (1961), **6**,109

^bI C Walker с соавт // *Chem Phys* (1991), **153**,169

^cM Nooijen с соавт // *J Chem Phys* (1997), **106**,8441

^dК К Innes с соавт // *J Mol Spectr* (1988), **132**,492

*Рассчитанное EOM-CCSD(T) значение

нение основности атомов азота в молекулах полиазотистых гетероциклов при возбуждении рассчитаны энергии протонирования в газовой фазе в со-

стояниях S_0 , S_1 и T_1 (соответственно $\Delta_H E$, $\Delta_H E^*$, $\Delta_H E^T$) Расчет показал увеличение основности гетероциклических атомов азота как в триплетном, так и возбужденном синглетном состояниях (за исключением пиразина и пиридазина), что согласуется с имеющимися экспериментальными данными Кроме того, были вычислены дескрипторы локальной относительной нуклеофильности (s^-/s^+) атомов азота по формулам теории ЖМКО

$$s_k^+ = f_k^+ S = (q_k(N) - q_k(A))S, s_k^- = f_k^- S = (q_k(K) - q_k(N))S, S = 1/(IP - EA) \quad (1)$$

(где IP — потенциал ионизации молекулы, EA — сродство молекулы к электрону, S — глобальная химическая мягкость молекулы, $q_k(N)$, $q_k(K)$, $q_k(A)$ — малликовские заряды на k -м атоме соответственно нейтральной молекулы, катиона и аниона, f_k^+ , f_k^- — локальные функции Фукуи, s_k^+ , s_k^- — локальные химические мягкости)

Результаты показывают, что хотя локальные дескрипторы не следуют относительной основности молекул (как это уже отмечалось в литературе), они правильно отражают изменение основности при возбуждении молекулы

Таблица 2 Основность и ЖМКО-дескрипторы молекул азинов

	pK(эксп)	pK*(эксп)	$\Delta_H E$ (эВ)	$\Delta_H E^*$ (эВ)	$\Delta_H E^T$ (эВ)	s^-	s^*	s^-/s^+	s^-/s^{+*}
Пиридин	5.42	4.79(S)	10.08	9.17	10.02	0.017	-0.019	1.64	-1.17
Пиразин	1.0	11.5(T)	14.07	15.37	14.88	0.012	0.013	1.00	2.50
Пиридазин	2.29		9.94	9.23	9.12	0.016	0.012	1.33	0.88
s-Триазин			9.12	10.00	9.87	0.013		2.80	
s-Тетразин			8.70	9.16	9.01	0.015	0.018	0.87	2.33

В третьей главе изучаются спектры поглощения и флуоресценции 2-*R*-5-фенил-1,3,4-оксадиазолов Спектральные свойства этих соединений сильно зависят от кислотности среды благодаря протонированию основных атомов азота гетероцикла, при этом могут образовываться две формы сопряженных кислот 3Н и 4Н Протонирование по кислороду считается маловероятным из-за неустойчивости соответствующего катиона Структурные формулы изученных соединений приведены на рис 1

Геометрии основных (S_0) состояний нейтральных и протонированных форм оптимизированы методом RI-DFТ (BP-86, TZVP) Энергии возбуждения и оптимизированные геометрии возбужденных состояний (S_1) найдены методом TDDFТ (B3-LYP, TZVP) Для молекул $R = H, CF_3, NH_2$ энергии основных и вертикально возбужденных состояний дополнительно

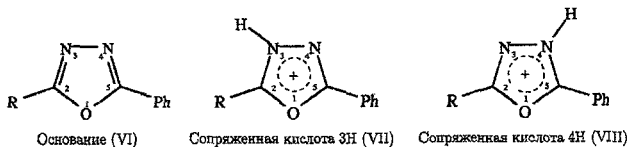


Рис 1 Нейтральная и протонированные формы исследуемых оксадиазолов, R = H, CH₃, (CH₃)₃C CF₃, NH₂, Ph, PhCH₂

были рассчитаны в присутствии растворителя с использованием континуальной модели неспецифической сольватации COSMO при диэлектрическая проницаемости среды $\epsilon = 80$

Рассчитанные величины газофазного сродства к протону для всех соединений близки к 962 кДж/моль, причем разности величин сродства для альтернативных протонированных форм лежат в пределах 4–17 кДж/моль. В присутствии растворителя величины сродства различаются на 2–20 кДж/моль. Так как эти значения существенно меньше погрешности метода, из этих данных нет возможности определить, какая из альтернативных протонированных форм более устойчива.

Рассчитанные значения максимумов поглощения, наряду с экспериментальными данными [A V Gaenko, A Devarajan, R E Trifonov, V A Ostrovskii, *J. Phys Chem A* (2006), 110, 8750–8757 и ссылки внутри], приведены в табл. 3 (нейтральные формы) и табл. 4 (протонированные формы).

Таблица 3 Спектральные данные нейтральные формы исследуемых оксадиазолов (см⁻¹)

R	Эксперимент ^a		Расчет	
	ν_{abs}^{max}	ν_{fl}^{max}	ν_{obs}	ν_{fl}
H	41200	32700	39001(S ₂)	33742
CH ₃	39500	33000	38176(S ₁)	32981
C(CH ₃) ₃	39800	33200	37819(S ₁)	32558
CF ₃	40323	33223	38208(S ₂)	33369
NH ₂	36100	30500	34752(S ₁)	31209
PhCH ₂	39700	33200	37401(S ₁)	31842

Примечания ^aСм ссылки в тексте

Предсказанные положения пиков поглощения находятся в приемлемом согласии с экспериментом (средняя разность 2000 см⁻¹). Рассчитанные спектры 3Н- и 4Н-форм значительно различаются между собой, спектры 4Н-форм показывают одиночный интенсивный пик (что соответствует экс-

Таблица 4 Спектральные данные сопряженные кислотные формы исследуемых оксадиазолов(см⁻¹)

R	Эксперимент ^a		Расчет			
	ν_{abs}^{max}	ν_{fl}^{max}	$\nu_{abs}^{BH^+}(3H)$	$\nu_{abs}^{BH^+}(4H)$	$\nu_{fl}^{BH^+}(3H)$	$\nu_{fl}^{BH^+}(4H)$
H	38200	27850	37830(<i>S</i> ₄)	35508(<i>S</i> ₂)	17565	26804
CH ₃	38600	28400	38201(<i>S</i> ₄)	35353(<i>S</i> ₂)	20837	27849
C(CH ₃) ₃	38300	28500	38970(<i>S</i> ₄)	35004(<i>S</i> ₂)	22900	28441
CF ₃	36200	26400	37328(<i>S</i> ₄)	34924(<i>S</i> ₂)	13852	25701
NH ₂	38500	—	36037(<i>S</i> ₂)	32307(<i>S</i> ₁)	30161	28424
						25360 ^b
Ph	33900	26200	35531(<i>S</i> ₄)		20064	
PhCH ₂	38000	28000	38606(<i>S</i> ₈)	34728(<i>S</i> ₄)	19121	14105

Примечания ^aСм ссылки в тексте ^bПротонированная NH₂-группа

периментальным данным, см пред ссылку), спектры 3H-форм — двойной пик более низкой интенсивности (за исключением аминопроизводного) Таким образом, несмотря на несколько большее, чем для 3H-форм, расхождение положений пиков 4H-форм с экспериментом, в диссертации делается вывод о предпочтительном образовании 4H-форм при протонировании соединений с R = H, CH₃, C(CH₃), CF₃, PhCH₂ Разница между наблюдаемыми и рассчитанными пиками составляет менее 3000 см⁻¹ (0.4 эВ), что укладывается в пределы погрешности метода TDDEFТ Пробные расчеты спектров молекул с R = H, CF₃, NH₂ в присутствии растворителя показали незначительность сольватохромного эффекта (менее 300 см⁻¹) для нейтральных форм и лучшее согласие положений пиков с экспериментом для 4H-форм молекул с R = H, CF₃

Рассчитанные значения пиков флуоресценции, наряду с экспериментальными данными (см ссылку выше) приведены в табл 3 (нейтральные формы) и табл 4 (протонированные формы). Положения пиков 3H-форм сильно отличаются от экспериментальных значений, 4H-форм — находятся в хорошем согласии с экспериментом (расхождение менее 1200 см⁻¹), за исключением фенильного и бензильного производного В диссертации делается вывод о предпочтительности образования 4H-форм при протонировании соединений с R = H, CH₃, (CH₃)₃C, CF₃ в первом синглетном возбужденном состоянии

Анализ значений дескрипторов теории ЖМКО — локальной мягкости (см выше, уравнение (1)) — предсказывает предпочтительность протонирования в основном состоянии с образованием 4H-формы для молекул с

$R = H, CH_3, (CH_3)_3C, CF_3, PhCH_2$ Для аминопроизводного ($R = NH_2$) в состоянии S_0 предпочтительнее протонирование по аминогруппе, затем — по атому N(4) Для состояния S_1 дескрипторы предсказывают предпочтительность образования 4Н-формы для $R = H, CH_3, (CH_3)_3C, CF_3$, 3Н-формы для $R = NH_2, PhCH_2$ Итак, результаты метода дескрипторов в большинстве случаев согласуются с результатами анализа спектров флуоресценции

Анализ карт дифференциальной электронной плотности возбужденных состояний нейтральных форм, отвечающих наиболее интенсивным пикам поглощения, показал, что заместитель R принимает существенное участие в перераспределении электронной плотности при возбуждении только при наличии подвижных электронов π -типа (неподеленная пара азота аминогруппы, p -электроны атомов фтора трифторметильной группы) Для S_1 -состояний анализ дифференциальной плотности протонированных форм показал большую степень участия заместителей. Значительное красное смещение рассчитанных пиков флуоресценции 3Н-форм объяснимо большей стабилизацией возбужденного состояния 3Н-форм в результате более сильного притока электронной плотности на связь N—H

Четвертая глава посвящена исследованию реакции внутримолекулярного фотопереноса протона (ВМФПП), наблюдаемой в *o*-гидроксипроизводных 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола Исследовано влияние факторов электронного строения на фотолюминесцентные свойства и скорость реакции ВМФПП для диметиламино-, метокси- и фенилпроизводных 2-(*o*-гидроксифенил)-5-(4-R-фенил)оксадиазола

ВМФПП представляет собой реакцию прототропной таутомеризации, происходящую в возбужденном состоянии Структура нормальной формы и возможных мезомеров фототаутомерной формы приведены на рис 2 В основном состоянии таутомерная форма неустойчива и экспериментально не наблюдается Оптимальные геометрии и энергии молекул в основном состоянии найдены методом DFT (B3-LYP TZVP) в возбужденных — методом TDDFT (B3-LYP, TZVP). Результаты расчетов (волновые числа максимумов поглощения ($\nu_{abs}^{NF}, \nu_{abs}^{PT}$) и флуоресценции ($\nu_{fl}^{NF}, \nu_{fl}^{PT}$) и стоксовы сдвиги ($\Delta\nu^{NF}, \Delta\nu^{PT}$)) приведены в табл. 5 наряду с эксперимен-

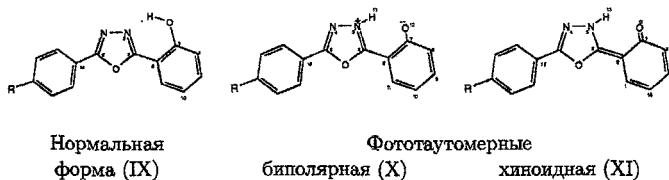


Рис 2 Таутомеры *o*-гидроксифенилоксиадиазолов (R = (CH₃)₂N, CH₃O, Ph)

тальными значениями, найденными Дорошенко с соавт [А О Doroshenko, Е А Posokhov, А А Verezubova, L М Pтуyаgиnа, *J Phys Org. Chem* (2000), 13, 253] Пики поглощения и испускания нормальных форм хорошо воспроизводятся расчетом Частоты флуоресценции фототаутомерных форм занижаются в среднем на 5600 см⁻¹, что может объясняться хорошо известной недооценкой (до 1 эВ) методом TDDFT энергий состояний со значительным вкладом ионной структуры Это предположение подтверждается высоким отрицательным малликеновским зарядом (-0.58 e) гидроксильного атома кислорода в возбужденных состояниях фототаутомерных форм, указывающим на существенный вклад биполярной структуры

Таблица 5 Главные пики и стоковы сдвиги *o*-гидроксифенилоксиадиазолов

R	Расчитанные ^a			Эксп данные ^b		
	ν_{abs}^{NF}	ν_{fl}^{NF}	$\Delta\nu^{NF}$	ν_{abs}^{NF}	ν_{fl}^{NF}	$\Delta\nu^{NF}$
(CH ₃) ₂ N	28760(0.73)	25718	3041	30200	25770	4430
CH ₃ O	30788(0.68)	27014	3773	31340	27600	3740
Ph	29464(0.82)	25090	4374	30860	26180	2880
	ν_{abs}^{PT}	ν_{fl}^{PT}	$\Delta\nu^{PT}$	ν_{abs}^{PT}	ν_{fl}^{PT}	$\Delta\nu^{PT}$
(CH ₃) ₂ N	24619(0.37)	15444	13315	19940	10260	10260
CH ₃ O	24019(0.23)	14474	16313	19980	11360	11360
Ph	22141(0.21)	13056	16408	19880	11160	11160

Примечания ^aВ скобках указаны силы осцилляторов ^b см. ссылку в тексте

Для каждого из соединений методом условной оптимизации (constrained optimization) для ряда фиксированных значений длины связи O—H были построены сечения ППЭ в координатах «энергия – длина связи», соответствующие путям минимальной энергии реакции ВМФПП Максимумы полученных кривых были взяты в качестве приближений к энергиям и геометриям переходных состояний ВМФПП Результаты приведены в табл 6

Для оценки скоростей реакций ВМФПП применён подход, предложенный Дорошенко с соавт [см. пред. ссылку, тж А О Doroshenko,

Е А Posokhov, А А Verezubova, L M Ptyagina, V T Skripkina, V M Shershukov, *Photochem. Photobiol. Sci* (2002), 1, 92] При условии необратимости ВМФПП и фотостационарности процессов, константа скорости ВМФПП (k_{ESIPT}) находится как

$$k_{\text{ESIPT}} = \frac{k_f^{\text{NF}} \phi_f^{\text{PT}}}{k_f^{\text{PT}} \phi_f^{\text{NF}}} / \tau_{\text{PT}} \quad k_f = \frac{f \nu^2}{150} \quad (2)$$

где τ_{PT} и $\phi_f^{\text{NF,PT}}$ — экспериментально найденные время жизни фототаутомерной формы и квантовые выходы флуоресценции нормальной и фототаутомерной форм, $k_f^{\text{NF,PT}}$ — константы скоростей процессов флуоресценции нормальной и фототаутомерной форм

Выражение для k_f (с^{-1}) представляет собой уравнение Эйнштейна для спонтанного излучения, в котором f — сила осциллятора, ν — волновое число перехода (см^{-1}) Полученные таким образом константы скоростей ВМФПП также приведены в табл 6

Таблица 6 Активационные барьеры и константы скорости ВМФПП в *o*-гидроксифенилоксадиазолах

R	O(12)-Н(13) длина связи, Å	Энергия ПС ^a ккал/моль	k_f^{NF}	k_f^{PT}	$k_{\text{ESIPT}}, \text{с}^{-1}$
(CH ₃) ₂ N	1 21	6 8	3 5 10 ⁸	1 2 10 ⁷	1 9 10 ¹¹
CH ₃ O	1 12	1 1	4 1 10 ⁸	8 2 10 ⁸	1 3 10 ¹²
Ph	1 10	0 3	4 0 10 ⁸	8 2 10 ⁶	1 4 10 ¹²

Примечания ^aОтносит NF*-S₁

Относительные величины рассчитанных констант скоростей ВМФПП и активационных барьеров согласуются между собой N,N'-диметиламинное производное имеет существенно более высокий активационный барьер и на порядок меньшую константу скорости реакции Очевидно, π -донорная диметиламинная группа стабилизирует нормальную форму, отдавая электроны электроноакцепторному оксадиазольному кольцу Проведенный анализ дифференциальных электронных плотностей возбужденных состояний нормальных и таутомерных форм исследованных молекул показал, что в нормальной форме диметиламинного производного при фотовозбуждении практически не происходит изменения электронной плотности у гидроксильного атома кислорода, но изменяется плотность на атоме азота группы (CH₃)₂N В случае нормальных форм двух других соединений картина обратная Следовательно, можно предположить, что при фотовозбуждении молекулы диметиламинного производного не происходит существенного возрастания кислотности гидроксильной группы Так как движущей

силой процесса ВМФПП является согласованное возрастание кислотности протонодонорной и основности протонаакцепторной групп, вышеописанные особенности изменения электронной плотности при возбуждении могут служить объяснением отличия характеристик ВМФПП диметиламинного производного

В пятой главе рассматриваются протолитические равновесия 3-амино-4-R-1,3,5-оксадиазолов (аминофуразанов) в основном и возбужденном состояниях

В качестве заместителей R рассматривались H, CH₃, NH₂, CH₃O, COOH, N₃, NO₂ Расчеты проводились методами DFT/TDDFT (B3-LYP, cc-pVDZ) Влияние растворителя учитывалось по модели COSMO Для оптимизированных основных (*S*₀) и низших триплетных (*T*₁) состояний были определены энергии нулевых колебаний и величины энтальпий в приближении идеального газа при T=298 K Соответствующие поправки к разностям полных электронных энергий исследуемых структур оказались незначительными (2–3 кДж/моль)

Замещенные аминофуразаны XII имеют три неэквивалентных центра основности: атомы N(2), N(5) цикла и экзоциклический атом азота аминогруппы Они способны к образованию трех таутомерных протонированных форм XIII–XV и иминного таутомера XVI (см рис 3)

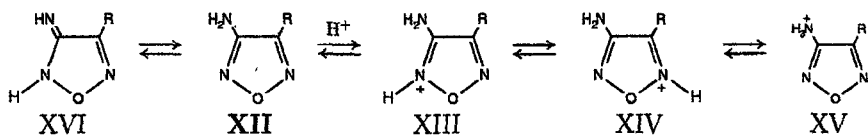


Рис 3. Протолитические равновесия 3-амино-4-R-фуразанов

В литературе имеются противоречивые данные о центрах протонирования в аминофуразанах. В то время как экспериментальные наблюдения говорят в пользу протонирования по экзоциклическому атому азота, эмпирические расчёты методом Хартри-Фока предсказывают протонирование по циклу Относительно протонирования в возбужденных состояниях данные отсутствуют

В данной работе показано (см табл 7), что в основном состоянии при отсутствии растворителя наиболее энергетически выгодной является 2Н-форма XIII, а протонированная по аминогруппе форма XV наименее выгодна. Учет влияния растворителя существенно меняет картину: наименее выгодной становится 5Н-форма XIV, а энергии форм XIII и XV практически сравниваются (в пределах точности метода). 2Н-Форма XIII имеет плоскую структуру, а в 5Н-форме аминогруппа в некоторой степени пирамидальна, как и в нейтральном аминифуразане XII. Вероятно, форма XV имеет большее разделение зарядов и сильнее стабилизирована растворителем, а 2Н-форма XIII стабилизирована за счет частичного переноса заряда на аминогруппу.

Таблица 7 Относительные энергии протонирования 3-амино-4-Р-фуразанов в состоянии S_0 , кДж/моль

R	Газ фаза			Растворитель $\epsilon = 80$		
	$\Delta_H E(XV)$	$\Delta\Delta_H E(XIII)$	$\Delta\Delta_H E(XIV)$	$\Delta_H E(XV)$	$\Delta\Delta_H E(XIII)$	$\Delta\Delta_H E(XIV)$
CH ₃	834 35	-65 06	-41 92	1117 77	-5 20	20 36
CH ₃ O	845 71	-61 79	-31 79	1116 47	-5 14	25 27
COOH	838 95	-37 87	1 78	1105 60	0 37	46 40
H	820 36	-59 17	-27 02	1118 75	0 73	31 36
N ₃	826 90	-58 89	-24 88	1109 75	-3 15	30 37
NH ₂	836 44	-65 68	-65 68	1119 80	-5 52	-5 52
NO ₂	787 15	-38 40	6 40	1084 67	0 01	58 44

$$\Delta_H E(XV) = E(XII) - E(XV), \Delta\Delta_H E(\quad) = E(\quad) - E(XV)$$

Сравнение рассчитанных положений пиков поглощения нейтральных и протонированных форм с экспериментом показывает хорошее согласие, и позволяет исключить возможность присутствия формы XIV. Тем не менее, из спектральных данных нельзя сделать однозначный вывод о том, спектр какой из форм XIII или XV наблюдается экспериментально. Вместе с тем, значения дескрипторов локальной относительной нуклеофильности указывают на наибольшую восприимчивость атома азота аминогруппы к атаке протоном, то есть на предпочтительность образования формы XV.

В возбужденном состоянии рассчитанные энергии протонирования для низшего триплетта T_1 и вертикально возбужденного синглета S_1 однозначно указывают на энергетическую предпочтительность 5Н-формы XIV, а форма XV оказывается наименее предпочтительной, учет растворителя не изменяет картины (см табл 8). Таким образом, в замещенных аминифу-

Таблица 8 Относительные (относительно XIV) энергии протонированных 3-амино-4-R-фуразанов в возбужденных состояниях, кДж/моль

R	$T_1(\text{r}\Phi)$		$T_1(\text{раств})$		$S_1(\text{r}\Phi)$		$S_1(\text{раств})$	
	(XIII)	(XV)	(XIII)	(XV)	(XIII)	(XV)	(XIII)	(XV)
CH ₃	67 32	167 18	59 24	106 03	135 20	199 65	87 99	139 10
CH ₃ O	14 58	124 00	20 04	70 27	46 38	130 22	39 46	62 40
COOH	94 44	167 66	69 76	124 33	69 81	188 87	74 23	109 49
H	79 85	178 30	65 09	115 82	156 09	213 94	96 36	148 18
N ₃	15 36	123 40	21 23	67 59	66 27	129 74	16 63	33 02
NH ₂	0 00	121 38	0 00	55 18	0 00	89 02	0 00	7 24
NO ₂	6 10	54 97	22 24	23 73	24 68	77 18	33 49	40 84

разанах в кислых средах может наблюдаться фотоперенос протона (скорее всего, межмолекулярный, или с участием молекулы растворителя) от экзодиклической аминогруппы к гетероциклическому атому N(5). При попытке оптимизировать геометрию состояния S_1 была обнаружена фотохимическая нестабильность аминифуразанов, потребовавшая отдельного изучения (см ниже).

Для выяснения природы преобладающей нейтральной таутомерной формы аминифуразанов в работе были рассчитаны дипольные моменты обеих форм и сравнены с имеющимися экспериментальными данными. Кроме того, были рассчитаны энергии этих форм в основном и возбужденных состояниях (см табл 9). Как рассчитанные энергии, так и сравне-

Таблица 9 Дипольные моменты (D) и относительные энергии (кДж/моль) таутомерных форм 3-амино-4-R-фуразанов

R	μ_{exp}	$\mu_{XIII}/\mu_{XIV}(\text{HF})$	$\mu_{XIII}/\mu_{XIV}(\text{DFT})$	$\Delta_t E(S_0)$ (DFT)	$\Delta_t E(S_1)$ (верт) (TDDFT)	$\Delta_t E(T_1)$ (DFT)
H		5 73/2 12	4 42/1 89	94 3	31 4	40 1
NH ₂	5 93	6 52/2 23	4 70/1 53	79 4	9 0	-0 5
CH ₃ O	4 47	5 60	4 25/1 09	96 0	35 9	30 6
CH ₃	4 95	6 08/1 81	4 68/1 61	87 3	23 0	26 2
N ₃	4 27	4 96	3 89/3 09	94 3	95 7	-
CO ₂ H	3 38	3 83	3 25/1 65	103 8	60 9	52 4
NO ₂	3 53	3 66	3 60/2 66	105 6	79 0	54 9

$\Delta_t E = E(\text{XVI}) - E(\text{XII})$, HF 6-31G**, DFT B3-LYP/cc-pVDZ; TDDFT B3-LYP/cc-pVDZ

ние дипольных моментов с экспериментальными значениями указывают на большую стабильность аминных форм. Учёт влияния растворителя сдвигает относительные энергии на 4. 6 кДж/моль, не изменяя общей картины. Оптимизированные геометрии состояний S_0 и T_1 показывают внеплоскостные искажения фуразанового цикла и пирамидализацию протонированно-

го атома азота N(2), что говорит о нарушении ароматичности цикла. Тем не менее, в возбужденных состояниях, а также при наличии электронодонорных заместителей, энергии аминных и иминных форм сближаются так, в триплетном состоянии энергия диаминофуразана практически сравнивается с энергией соответствующей иминной формы.

При оптимизации геометрий нейтральных аминифуразанов XII (R=H, CH₃, NH₂, CH₃O, COOH) была обнаружена нестабильность по отношению к распаду с раскрытием цикла по связи O(1)–N(5) (см рис 4). Тот же результат показала оптимизация XII (R=H) методом CAS SCF. Отдельные сведения о фотохимической нестабильности фуразанов встречаются в литературе, однако систематического исследования с применением коррелированных *ab initio* методов не проводилось. Структура XII (R=N₃) нестабильна по отношению к отщеплению N₂ как в возбужденном синглетном, так и в триплетном состояниях. В случае R=NO₂ наблюдается процесс переноса атома Н от аминогруппы к нитрогруппе, что, по-видимому, является примером «переноса протона при помощи нитрогруппы» (Nitro-Assisted Proton Transfer, NAPT). Более глубокое исследование этих

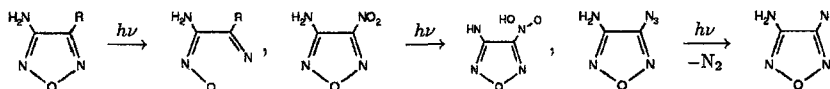


Рис 4 Фотолиз аминифуразанов

процессов требует применения многоконфигурационных методов квантовой химии и выходит за рамки настоящей работы.

Иминные формы XVI устойчивы в возбужденных состояниях. Устойчивость протошированных форм зависит от природы заместителя R: так, в случае электроноакцепторных заместителей COOH и NO₂ устойчивы все три таутомера (см табл 10).

Анализ карт дифференциальной электронной плотности для состояния S₁ структур XII показывает перетекание плотности с неподеленной пары аминного атома азота на π-подобную орбиталь атома N(5) и уменьшение σ-подобной плотности на связи O(1)–N(5). В случае R=N₃ вместо этого происходит уменьшение σ-подобной плотности на связи N–N₂ азид-

Таблица 10 Относительные энергии (отн XIV), кДж/моль, и пути распада протонированных форм аминифуразанов в состоянии S_1

R	XIII	XIV	XV	R	XIII	XIV	XV
CH ₃	[5-1]	[уст]	[2-1]	N ₃	[N-N ₂]	[уст]	[N-N ₂]
CH ₃ O	[уст]	[5-1]	[2-1]	NH ₂	[уст]	[уст]	[2-1],[3-a]
COOH	13 67	[уст]	43 34	NO ₂	19 09	[уст]	44 46
H	[5-1]	[уст]	-21 34				

Обозначения [уст] таутомер устойчив к фотолизу, [2-1] раскрытие цикла по связи O(1)-N(2), [5-1] раскрытие цикла по связи O(1)-N(5), [3-a] разрыв связи C(3)-NH₃, [N-N₂] распад азидогруппы с отщеплением N₂

ной группы Аналогично, для нитропроизводного наибольшие изменения плотности происходят на нитрогруппе Таким образом, картина изменения электронной плотности при возбуждении находится в согласии с путем фотодиссоциации

В заключении подведены итоги работы, сформулированы общие выводы и намечены возможные направления дальнейших исследований

Выводы

- 1 Показано, что в возбужденном состоянии азотсодержащих гетероциклических соединений происходит изменение взаимной стабильности таутомеров и сдвиг таутомерных равновесий благодаря изменению основности гетероциклических атомов азота
- 2 Продемонстрировано, что заместитель влияет на свойства возбужденных состояний 1,3,4-оксадиазолов благодаря эффектам сопряжения
- 3 Найдено, что в возбужденном состоянии, как и в основном, предпочтительнее протонирование с образованием 4H-форм 2-R-5-фенил-1,3,4-оксадиазолов.
- 4 Найдено, что реакция фотопереноса протона в гидроксидифенилоксиадиазолах замедляется введением π -донорного заместителя благодаря его косвенному влиянию на изменение кислотности гидроксила
- 5 Обнаружено, что можно ожидать вступления аминифуразанов в фотохимические реакции с раскрытием цикла в положении 5, а в кислых средах — в положении 1
- 6 Найдено, что в аминонитрофуразане наблюдается процесс NAPT с образованием бирадикалоидного или биполярного интермедиата
- 7 Продемонстрировано, что анализ карт дифференциальной плотности позволяет понять распределение возбуждения в молекуле и влияние заместителей

