

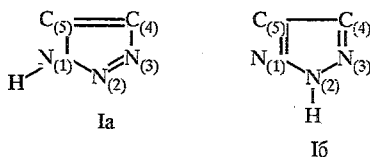
К. А. Даварски, Н. К. Халачев, Р. З. Янкова,
Ст. Райков

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТАУТОМЕРИИ, ГЕОМЕТРИИ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ 1,2,3- И 1,2,4-ТРИАЗОЛА

Проведено систематическое исследование таутомерии и геометрии 1,2,3- и 1,2,4-триазола с использованием полуэмпирических (AM1, PM3, MNDO, MINDO/3) и неэмпирических квантово-химических методов с учетом электронной корреляции (MP2). Установлено, что полуэмпирические методы дают ошибочные результаты при расчетах таутомерии триазолов, а неэмпирические воспроизводят правильно соотношение энергий и показывают, что формы 2Н-1,2,3- и 1Н-1,2,4-триазола более стабильны. Это объясняется взаимодействием неподеленных электронных пар соседних атомов азота. При оптимизации геометрии 2Н-1,2,3-триазола неэмпирическими методами установлено, что нужно использовать базисы типа 6-21G и более расширенные, а также желательнее учитывать электронную корреляцию. В случае 1Н-1,2,4-триазола применение более совершенных вычислительных методов не привело к улучшению результатов.

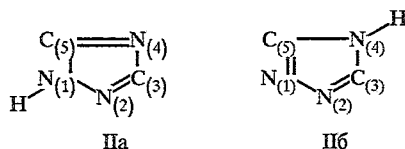
Пятиатомные азотные гетероциклы являются структурными фрагментами ряда биологически активных соединений [1], пестицидов [2], ингибиторов коррозии, пигментов и других веществ, применяемых в промышленности [3, 4]. Таутомерия таких соединений исследована с использованием ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N [5—7], колебательных и электронных спектров [8], полуэмпирических [9, 10] и неэмпирических квантово-химических методов [11—14]. Между полученными результатами существуют значительные противоречия [15, 16].

Таутомерия 1,2,3-триазола (1,2,3-Т) охарактеризована как «самый запутанный случай аннулярной таутомерии» [17]. Это соединение находится в 1Н-таутомерной форме с симметрией C_s (Ia, 1Н-1,2,3-Т) или в 2Н-форме с симметрией C_{2v} (Iб, 2Н-1,2,3-Т).



Исследования методами ИК и микроволновой спектроскопии показали, что в газообразном состоянии 1,2,3-Т существует как таутомер Ia [18, 19], а фотоэлектронные спектры [12] свидетельствуют о наличии только 2Н-таутомера (Iб). В растворах установлено одновременное присутствие двух таутомерных форм. Метод ПМР показал, что при низких температурах (175 К) существует форма Ia [20], а доля таутомера Iб возрастает как с уменьшением дипольного момента растворителя или концентрации, так и при повышении температуры. Оказывается, что в метаноле соотношение концентраций Ia : Iб равно 1 : 10⁵ [21], а в водном растворе — 1 : 2 [22]. Согласно значениям дипольного момента 1,2,3-Т в бензоле (1,85 D (25 °C), 2,08 D (45 °C) [23]), содержание формы Iб составляет 83%.

Для 1,2,4-триазола (1,2,4-Т) возможны два таутомера: 1Н-форма с симметрией C_s (IIa) и 4Н-форма с симметрией C_{2v} (IIб).



К настоящему времени опубликованы данные двух рентгеноструктурных исследований 1,2,4-Т [24, 25]. Первое из них проведено при комнатной температуре, но координаты водородных атомов не определены, что не дает возможности судить о виде таутомера. Во втором исследовании установлено, что в твердом состоянии существует таутомер Па. Это подтверждается хорошим соответствием между расчетным значением дипольного момента (2,67 D) и определенным в газовой фазе (2,72 D) [26]. В диоксане [27] обнаружено около 20% таутомера Пб. Содержание данного таутомера в сообщении [28] оценено в 5%, а в работе [7] методом ЯМР ^{15}N в растворах диметилсульфоксида, ацетона и метанола эта форма не зарегистрирована.

Т а б л и ц а 1

Теплоты образования ΔH_f (ккал/моль) таутомеров 1,2,3- и 1,2,4-Т, полученные полуэмпирическими квантово-химическими методами

Метод	1,2,3-Т			1,2,4-Т		
	1Н	2Н	$\Delta E_{(1Н-2Н)}$	1Н	2Н	$\Delta E_{(1Н-4Н)}$
AM1	86,4	92,4	-6,0	77,0	72,9	4,1
PM3	67,6	70,7	-3,1	51,8	51,8	0,0
MNDO	49,9	56,2	-6,3	43,7	40,1	3,6
MINDO/3	1,9	12,9	-11,0	17,8	9,2	8,6

Микроволновые [26, 29] и фотоэлектронные [12] исследования показали, что в газовой фазе 1,2,4-Т существует в форме Па, а в тетрагидрофуране при -70°C [23] содержание таутомера Пб ниже 1%. Стабилизация асимметрической формы 1,2,4-Т подтверждается и фактом, что в процессах алкилирования, ацетилирования и фосфорилирования замещается атом водорода у N(1) или N(2) и почти никогда у N(4) [30—32].

Т а б л и ц а 2

Энергии таутомерных форм 1,2,3-Т и 1,2,4-Т (а. е.), полученные неэмпирическими методами

Базис	1,2,3-Т			1,2,4-Т		
	1Н-(Ia)	2Н-(Iб)	$\Delta E_{(1Н-2Н)}$	1Н-(IIa)	4Н-(IIб)	$\Delta E_{(1Н-4Н)}$
3-21G	-239,393	-239,399	0,006	-239,428	-239,422	-0,006
4-31G	-240,203	-240,388	0,185	-240,414	-240,406	-0,008
6-21G	-240,435	-240,440	0,005	-240,469	-240,463	-0,006
6-31G	-240,639	-240,645	0,006	-240,670	-240,661	-0,009

Таблица 3

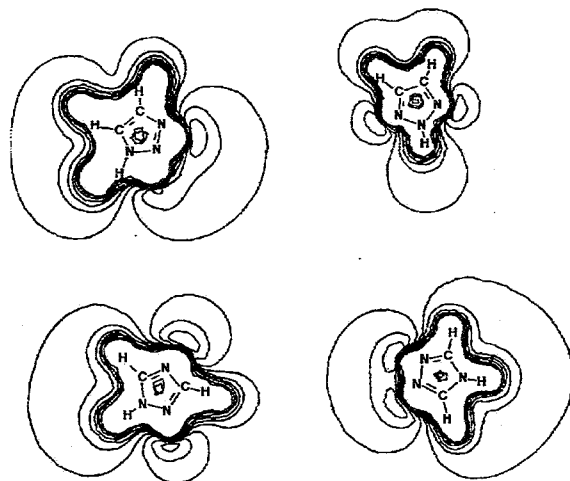
Геометрические параметры 2Н-1,2,3-Т, оптимизированные полуэмпирическими методами

Метод	Длины связей (Å)							Углы (град.)					
	N(1)—N(2)	N(3)—N(2)	C(4)—N(3)	C(5)—C(4)	H(6)—C(5)	H(7)—N(2)	H(8)—C(4)	N(1)—N(2)— N(3)	C(4)—N(3)— N(2)	C(5)—C(4)— N(3)	H(6)—C(5)— C(4)	H(7)—N(2)— N(3)	H(8)—C(4)— N(3)
AM1	1,338	1,338	1,358	1,459	1,088	1,000	1,088	115,6	105,0	107,2	128,7	122,2	124,0
PM3	1,339	1,339	1,364	1,414	1,089	0,987	1,089	111,8	107,0	107,1	130,4	124,1	122,5
MNDO	1,330	1,330	1,355	1,443	1,081	1,013	1,081	115,6	104,9	107,3	129,4	122,2	123,2
MINDO/3	1,279	1,279	1,350	1,413	1,103	1,041	1,103	119,4	103,2	107,1	130,5	120,3	122,4

Таблица 4

Геометрические параметры 2Н-1,2,4-Т, оптимизированные полуэмпирическими методами

Метод	Длины связей (Å)							Углы (град.)					
	N(1)—N(2)	N(2)—C(3)	C(3)—N(4)	N(4)—C(5)	H(6)—C(5)	H(7)—N(1)	H(8)—C(3)	C(3)—N(2)—N(1)	N(4)—C(3)— N(2)	C(5)—N(4)— C(3)	H(6)—C(5)— N(4)	H(7)—N(1)— N(2)	H(8)—C(3)— N(2)
AM1	1,335	1,365	1,407	1,351	1,095	0,992	1,094	104,6	112,7	103,5	127,2	121,0	124,4
PM3	1,360	1,351	1,387	1,353	1,093	0,987	1,092	106,6	108,8	108,4	125,7	120,4	125,8
MNDO	1,335	1,353	1,395	1,342	1,084	1,003	1,085	104,5	112,2	104,7	127,6	120,8	124,8
MINDO/3	1,304	1,334	1,368	1,334	1,003	1,033	1,112	102,4	113,1	104,2	127,6	120,5	123,4



Распределение электростатического потенциала в плоскости цикла для таутомерных форм 1,2,3-Т и 1,2,4-Т, найденное методом AM1

Т а б л и ц а 5

Геометрические параметры 2Н-1,2,3-Т, оптимизированные неэмпирическими методами

Базис	Длины связей (Å)				Углы (град.)		
	N(1)—N(2)	N(3)—C(4)	C(4)—C(5)	H—N(2)	C(5)—N(1)—N(2)	N(1)—N(2)—N(3)	H—N(2)—N(3)
3-21G	1,354	1,314	1,415	0,992	104,1	113,8	123,1
4-31G	1,328	1,314	1,409	0,986	104,6	114,4	122,8
6-21G	1,355	1,317	1,415	0,992	104,0	114,0	123,0
6-31G(d)	1,327	1,318	1,411	0,987	104,5	114,6	122,7
6-31 + G(d)	1,303	1,309	1,405	0,994	104,0	116,1	122,0
6-31 + G(d,p)	1,303	1,309	1,405	0,993	104,1	116,0	122,0
6-31 ++ G(d)	1,303	1,309	1,405	0,994	104,0	116,1	122,0
6-31 ++G(d,p)	1,303	1,309	1,405	0,993	104,1	116,0	122,0
6-311	1,326	1,319	1,408	0,984	104,4	114,8	122,6
6-311 + G(d)	1,301	1,306	1,405	0,990	104,1	116,0	122,0
6-311 + G(d,p)	1,301	1,306	1,405	0,993	104,2	116,0	122,0
6-311 ++ G(d)	1,301	1,306	1,405	0,990	104,1	116,0	122,0
6-311 ++ G(d,p)	1,301	1,306	1,405	0,993	104,2	116,0	122,0
MP2/6-31G(d) [13]	1,332	1,351	1,394	1,014	102,0	117,7	121,1
Эксперимент [13]	1,323	1,346	1,405	1,017		117,1	

В случае 1,2,3-Т относительные стабильности таутомеров, вычисленные разными полуэмпирическими методами, качественно согласуются. Результаты, приведенные в табл. 1, показывают большую стабильность 1Н-1,2,3-Т, что находится в противоречии с экспериментальными данными. В неэмпирических расчетах независимо от использованного базиса энергия 2Н-1,2,3-Т всегда ниже. Соотношение концентраций таутомерных форм в равновесной смеси можно определить по уравнению: $\Delta H = -RT \ln K$. Оценки свидетельствуют, что 1Н-форма практически отсутствует ($[2Н]/[1Н] = 3,5 \cdot 10^2 \dots 8,5 \cdot 10^2$).

В случае 1,2,4-Т метод РМЗ предсказывает большую стабильность 1Н-формы, а остальные полуэмпирические методы — 4Н-формы. Все

Геометрические параметры 1Н-1,2,4-Т, оптимизированные неэмпирическими методами

Базис	Длины связей (Å)						Углы (град.)					
	N(1)—N(2)	N(2)—C(3)	C(3)—N(4)	N(4)—C(5)	C(5)—N(1)	H—N(1)	C(5)—N(1)— N(2)	N(1)—N(2)— C(3)	N(2)—C(3)— N(4)	C(3)—N(4)— C(5)	N(4)—C(5)— N(1)	H—N(1)— N(2)
3-21G	1,395	1,305	1,379	1,308	1,348	0,993	109,2	102,6	114,1	104,2	110,0	120,0
4-31G	1,367	1,303	1,370	1,308	1,341	0,987	109,6	103,1	113,5	104,2	109,5	120,3
6-21G	1,396	1,307	1,380	1,310	1,348	0,993	109,3	102,4	114,2	104,1	110,0	110,0
6-31G	1,363	1,307	1,371	1,311	1,343	0,988	109,8	103,2	113,5	104,2	109,4	120,4
6-31 + G(d)	1,340	1,295	1,355	1,299	1,330	0,994	109,9	102,5	114,9	102,6	110,2	120,5
6-31 + G(d,p)	1,340	1,295	1,355	1,299	1,330	0,993	109,8	102,6	114,8	102,7	110,2	120,7
6-31 ++ G(d)	1,340	1,295	1,355	1,299	1,330	0,994	109,9	102,5	114,8	102,7	110,2	120,7
6-31 ++ G(d,p)	1,340	1,295	1,355	1,299	1,330	0,993	109,8	102,6	114,8	102,7	110,2	120,7
6-311	1,361	1,307	1,370	1,310	1,341	0,985	109,8	103,1	113,6	104,0	109,4	120,2
6-311 + G(d)	1,340	1,292	1,355	1,296	1,329	0,990	109,7	102,6	114,8	102,6	110,3	120,7
6-311 + G(d,p)	1,339	1,292	1,356	1,296	1,330	0,992	109,7	102,6	114,7	102,7	110,2	120,8
6-311 ++ G(d)	1,340	1,292	1,355	1,296	1,329	0,990	109,7	102,6	114,8	102,6	110,2	120,7
6-311 ++ G(d,p)	1,339	1,292	1,356	1,296	1,330	0,992	109,7	102,6	114,7	102,7	110,2	120,8
MP2/6-31G(d) [14]	1,351	1,338	1,361	1,328	1,353	1,013	111,0	101,2	115,5	102,6	109,6	119,4
MP2/6-311 + G(d,p) [14]	1,344	1,337	1,360	1,326	1,354	1,009	111,0	101,4	115,5	102,5	109,6	119,5
Эксперимент [29]	1,381	1,328	1,354	1,280	1,375	0,998	108,5	102,7	113,0	106,8	109,0	127,5
[36]	1,363			1,338								
[25]	1,359	1,323	1,359	1,324		1,03		101,8	114,5	104,1		124,0

неэмпирические расчеты дают меньшую энергию для 1Н-1,2,4-Т и соотношение концентраций $[1Н]/[4Н] = 5 \cdot 10^2 \dots 8 \cdot 10^3$.

Большую стабильность таутомеров 2Н-1,2,3-Т и 1Н-1,2,4-Т можно объяснить меньшим отталкиванием в них неподеленных электронных пар азотных атомов, чем в формах 1Н-1,2,3- и 4Н-1,2,4-Т. Это видно из распределения электростатического потенциала (см. рисунок).

Результаты оптимизации геометрии стабильных таутомеров 1,2,3-Т и 1,2,4-Т, полученные полуэмпирическими методами, представлены в табл. 3 и 4, а неэмпирическими — в табл. 5 и 6.

Основные выводы можно сформулировать следующим образом:

1. Обе молекулы планарны.

2. Для 2Н-1,2,3-Т среди полуэмпирических приближений наиболее устойчиво воспроизводит длины связей вариант РМ3, а для остальных получается разница до 0,05 Å. РМ3-метод, однако, дает относительно большую ошибку при вычислении угла $N_{(1)}-N_{(2)}-N_{(3)}$.

Использование в неэмпирических расчетах малых базисов (до 6-21G) ведет к удлинению связи $N-N$. В этих случаях $r_{N-N} > r_{C=N}$, что не соответствует эксперименту. Двойная связь $C=N$ во многих базисах оказывается значительно короче, чем показывает эксперимент (до 0,05 Å). Эти недостатки устраняются, если учитывается электронная корреляция.

3. Для 1Н-1,2,4-Т из сравнения результатов полуэмпирических методов с данными микроволновой спектроскопии [29] видна тенденция этих методов систематически удлинять связь $C=N$ (на 0,05...0,07 Å) и укорачивать связь $N-N$ (на 0,02...0,05 Å). В неэмпирических расчетах с базисом 6-31 + G(d) или менее широким связь $C_2 = N_3$ короче (до 0,04 Å), а связи $C-N$ и $N-N$ длиннее. При использовании более широких базисов результаты для простых связей немного улучшаются, но укорочение связи $C=N$ сохраняется. Учет электронной корреляции не приводит к существенному улучшению. В сообщении [14] содержится аргументация, что точность параметров, определенных в работе [29], неудовлетворительна. Поэтому в табл. 6 включены данные нейтроно-дифракционного [37] и рентгеноструктурного исследования [25]. Видно, что в этом случае результаты вычислений ближе к экспериментальным.

Разница между вычисленными и экспериментальными валентными углами 1...3° в полуэмпирических версиях, 1° — в неэмпирических методах и 1...2° — в схеме РМ2. Самыми большими ошибками, достигающими 4°, определен угол $C_{(3)}-N_{(4)}-C_{(5)}$, а также углы между связями с участием водородных атомов, причем вне зависимости от использованного вычислительного метода.

Таким образом, выполненные расчеты показывают, что в случае 1Н-1,2,4-Т применение более совершенного квантово-химического метода приводит только к небольшому улучшению результатов, но к очень сильному возрастанию затрат машинного времени. При этом учет электронной корреляции не обеспечивает обычной точности ~1% [8, 38].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полуэмпирические расчеты методами РМ3, AM1, MNDO и MINDO/3 выполнены с помощью программного пакета MOPAC 6.0 [33], а неэмпирические — по программе GAUSSIAN-92 [34]. Зависимость результатов от базиса АО исследована за счет использования валентно-расщепленных (3-21G—6-21G), поляризованных (6-31G(d)) и диффузных (6-31 + G(d) — 6-311 ++ G(d)) базисных наборов, а влияние электронной корреляции учтено по теории возмущений РМ2 [35].

Чтобы получить информацию об относительной устойчивости таутомерных форм 1,2,3- и 1,2,4-Т, мы провели полную оптимизацию геометрии полуэмпирическими и неэмпирическими методами. Полные энергии E_0 (а. е.) и теплоты образования ΔH_f (ккал/моль) приведены в табл. 1 и 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ленинджер А. Биохимия. — М.: Мир, 1976. — 959 с.
2. Мельников Н. Н. Пестициды. — М.: Химия, 1987. — 710 с.
3. Wamhoff H. // Comprehensive Heterocyclic Chemistry / Eds. A. R. Katritzky, C. W. Rees. — Oxford: Pergamon Press, 1984. — Vol. 5. — P. 669.
4. Gilchrist T. L., Gymer G. E. // Adv. Heterocycl. Chem. — 1974. — Vol. 16. — P. 33.
5. Stefaniak L. // Org. Magn. Res. — 1979. — Vol. 12. — P. 379.
6. Elguero J., Marzin C., Roberts J. D. // J. Org. Chem. — 1974. — Vol. 39. — P. 357.
7. Bojarska-Olejnik E., Stefaniak L., Watanowski M., Webb G. A. // Magn. Res. Chem. — 1986. — Vol. 24. — P. 911.
8. Gordon A. A., Katritzky A. R., Popp F. D. // Tetrahedron. — 1966. — Vol. 28. — P. 213.
9. Dewar M. J. S., Gleicher G. J. // J. Chem. Phys. — 1966. — Vol. 44. — P. 759.
10. Roche M., Pujol L. // Bull. Soc. chim. Fr. — 1969. — N 4. — P. 1097.
11. Palmer M. H., Beveridge A. // J. Chem. Phys. — 1987. — Vol. 111. — P. 249.
12. Palmer M. H., Simpson L., Wheeler J. R. // Z. Naturforsch. — 1981. — Bd 36A. — S. 1246.
13. Tornkvist C., Bergman J., Liedberg A. // J. Phys. Chem. — 1991. — Vol. 95. — P. 3123.
14. Kassimi N. E., Doerksen R. J., Thakkar A. J. // J. Phys. Chem. — 1995. — Vol. 99. — P. 12790.
15. Макарский В. В., Зубков Ф., Лопырев В. А., Воронков М. Г. // ХГС. — 1977. — № 4. — С. 540.
16. Cox J. R., Woodcock S., Hillier I. N., Vincent M. A. // J. Phys. Chem. — 1990. — Vol. 94. — P. 5499.
17. Elguero J., Martin C., Katritzky A. R., Linda P. // The Tautomerism of Heterocycles. — New York: Academic Press. — 1976. — P. 283.
18. Soerensen G. O., Nygaard L., Begtrup M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1974. — N 15. — P. 605.
19. Borello E. A., Zecchina A., Guglielminotti E. // J. Chem. Soc. B. — 1969. — N 3. — P. 307.
20. Lunazzi L., Parisi F., Macciantelli D. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1984. — N 6. — P. 1025.
21. Begtrup M., Nielsen C. J., Nygaard L., Samdal S., Sjogren C. E., Sorensen G. O. // Acta chem. scand. — 1988. — Vol. 42A. — P. 500.
22. Albert A., Taylor P. J. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1989. — N 11. — P. 1903.
23. Mauret P., Fauet J. P., Fabre M., Elguero J., Pardo M. C. // J. Chem. Phys. — 1973. — Vol. 70. — P. 1483.
24. Denschl. H. // Ber. Bunsenges. phys. Chem. Dtsch. — 1965. — Bd 69. — S. 550.
25. Goldstein P., Ladell J., Abowitz G. // Acta crystallogr. — 1969. — Vol. 25B. — P. 135.
26. Bolton K., Brown R. D., Burden F. R., Mishra A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1970. — N 15. — P. 873.
27. Huckel W., Datow J., Simmersbach E. // Z. phys. Chem. — 1940. — Bd 186A. — S. 129.
28. Wofford D. S., Forkly D. M., Russell J. G. // J. Org. Chem. — 1982. — Vol. 47. — P. 5132.
29. Bolton K., Brown R. D., Burden F. R., Mishra A. // J. Mol. Struct. — 1975. — Vol. 27. — P. 261.
30. Atkinson M. R., Polya J. B. // J. Chem. Soc. — 1954. — Vol. 141, N 10. — P. 3319.
31. Gehlen H., Winzer V. // Liebigs Ann. Chem. — 1965. — Bd 681. — S. 100.
32. Potts K. T., Crawford T. H. // J. Org. Chem. — 1962. — Vol. 27. — P. 2631.
33. Stewart J. J. P., Sailer F. J. Res. Lab. — US Air Force Acad., 1990.
34. Frish M. J., Trucks G. W., Head-Gordon M., Gill P. M. W., Wong W., Foresman J. B., Johnson B. G., Schlegel H. B., Robb M. A., Replogle E. S., Gomperfs M., Andrews J. A., Ragchavachari K., Binkley J. S., Gonzalez C., Martin R. L., Fox D. J., De Frees J., Baker J., Stewart J. P., Pople J. A. GAUSSIAN 92. Revision C. Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, 1992.
35. Moller C., Plesset M. S. // Phys. Rev. — 1934. — Vol. 46. — P. 618.
36. Jeffrey G. A., Ruble J. R., Yates J. H. // Acta crystallogr. — 1983. — Vol. 39B. — P. 388.
37. Dykstra C. E. Ab Initio Calculations of the Structures and Properties of Molecules. — Amsterdam: Elsevier, 1988.
38. Hehre W. J., Radom L., Schleyer P. R., Pople J. Ab Initio Molecular Orbital Theory. — New York: Wiley, 1986.