

ИК спектроскопия и *ab initio* расчеты имидазофеназина и его производных в низкотемпературной матрице аргона

Е.С. Заруднев, В.А. Карачевцев, А.М. Плохотниченко, С.Г. Степаньян

*Физико-технический институт низких температур им Б.И. Веркина, НАН Украины
пр. Ленина 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: zarudnev@ilt.kharkov.ua*

Л. Адамович

Химический факультет, Университет Аризоны, Тусон 85721, США

Статья поступила в редакцию 19 января 2009 г.

Методом ИК спектроскопии впервые изучены спектры поглощения (диапазон $400\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) имидазо-[4,5-*d*]-феназина (F1) и его производных: 2-метилимидазо-[4,5-*d*]-феназина (F2), 2-фтородиметилимидазо-[4,5-*d*]-феназина (F3) и 1,2,3-триазоло-[4,5-*d*]-феназина (F4) в низкотемпературной аргоновой матрице (10 К). Спектры этих соединений анализировались с помощью рассчитанных частот и интенсивностей гармонических колебаний, полученных с использованием квантово-механического метода DFT (B3LYP/6-31++G** и M05-2X/6-31++G**). Наблюдается хорошее соответствие между низкотемпературными ИК спектрами соединений F1–F4 и расчетными спектрами. Полученные спектры содержат как общие полосы для F1–F4, так и характеристические полосы каждого соединения. Наиболее сильные трансформации в ИК спектрах F2–F4 относительно спектра F1 наблюдаются для соединения F4, которые связаны с заменой углерода на атом азота в имидазольном кольце. Проведен сравнительный анализ спектров изолированных молекул со спектрами поликристаллических образцов в КВг таблетках. Рассчитаны структуры, энергии взаимодействия, гармонические частоты и их интенсивности для водородно-связанных и стэкинг-димеров этих соединений. ИК спектры соединений F1–F4 в КВг таблетках хорошо описываются рассчитанными спектрами димеров.

Методом ІЧ спектроскопії вперше досліджено спектри поглинання (діапазон $400\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) імідазо-[4,5-*d*]-феназіна (F1) і його похідних: 2-метилімідазо-[4,5-*d*]-феназіна (F2), 2-фтородиметилімідазо-[4,5-*d*]-феназіна (F3) і 1,2,3-триазоло-[4,5-*d*]-феназіна (F4) у низькотемпературній аргоновій матриці (10 К). Спектри цих сполук аналізувалися за допомогою розрахованих гармонійних частот та їх інтенсивностей, що отримані при використанні квантово-механічного методу DFT (B3LYP/6-31++G** та M05-2X/6-31++G**). Спостерігається гарна відповідність між низькотемпературними ІЧ спектрами F1–F4 і спектрами, що розраховані. Для отриманих спектрів знайдено як загальні смуги для F1–F4, так і характеристичні смуги кожної сполуки. Найбільш сильні трансформації в ІЧ спектрах F2–F4 щодо спектра F1 спостерігаються для сполуки F4, які пов'язані із заміною вуглецю на атом азоту в імідазольному кільці. Проведено порівняльний аналіз спектрів ізольованих молекул із спектрами полікристалічних зразків в КВг таблетках. Розраховано структури, енергії взаємодії, гармонійні частоти та їх інтенсивності для водневозв'язаних і стекінг-димерів цих сполук. ІЧ спектри сполук F1–F4 в КВг таблетках добре описуються розрахованими спектрами димерів.

PACS: 33.20.Ea Инфракрасные спектры;
31.15.Ar Расчеты из первых принципов;
82.30.Nr Присоединение, добавление, внедрение, формирование кластеров.

Ключевые слова: низкотемпературная матричная изоляция, низкотемпературная ИК спектроскопия, DFT расчет, водородно-связанный димер, стэкинг-димер.

Введение

Феназин и его производные являются важными хромофорами натурального происхождения, которые обладают широким спектром биологического дейст-

вия, включая антибиотические, противоопухолевые, противомаларийные и антипаразитарные свойства [1–7]. Этот класс соединений представляет большой интерес в развитии новых антиинфекционных и антираковых агентов [1].

Производное соединения феназина — имидазо-[4,5-*d*]-феназин (F1) — недавно синтезировано с целью создания новых эффективных флюоресцентных зондов для изучения биологических процессов и получения люминесцентных аналогов некоторых биологически активных молекул [8]. Так, например, структурная формула F1 имеет сходство с коферментом глюкозооксидазы — флавинадениндинуклеотидом, и поэтому это соединение может применяться при изучении различных биологических процессов люминесцентным методом. Варьируя боковые заместители имидазофеназина, в основном связанные с имидазольным кольцом, удается подобрать хромофор для исследования конкретных биологических процессов, например для стабилизации ДНК путем внедрения его между азотистыми основаниями. С целью улучшения интеркалирующих свойств были синтезированы три производных от F1 [8]: 2-метилимидазо-[4,5-*d*]-феназин (F2), 2-фтородиметилимидазо-[4,5-*d*]-феназин (F3) и 1,2,3-триазоло-[4,5-*d*]-феназин (F4) (рис. 1). Была изучена флюоресценция этих соединений в твердой фазе и в растворах с различными растворителями [9], замечена сильная зависимость интенсивности свечения от pH раствора [10], исследовались механизмы их взаимодействия с ДНК [11–13].

Для анализа взаимодействия хромофоров с ДНК широко применяется колебательная спектроскопия. Недавно нами выполнено первое исследование колебательной структуры соединений F1–F4 с использованием экспериментальных методов (ИК спектроскопия и резонансное комбинационное рассеяние) и *ab initio* расчетов [14]. Получено удовлетворительное соответствие между экспериментальными и рассчитанными спектрами. Некоторое несоответствие вызвано тем, что расчеты проведены для мономерных структур, а в эксперименте образец находился в кристаллической форме (таблетка КВг). В таких микрокристаллах возможно образование межмолекулярных связей, которые сильно влияют на колебательные спектры. Поэ-

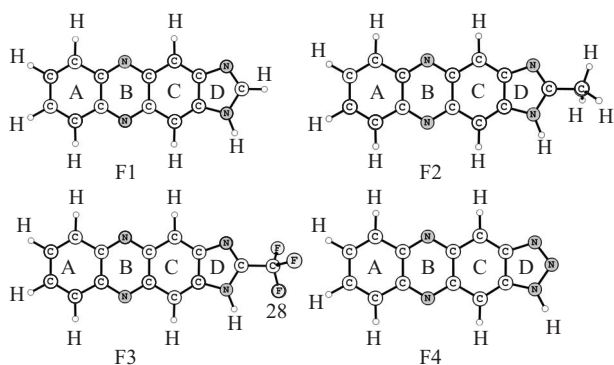


Рис. 1. Молекулярные структуры соединений F1–F4. Обозначения колец А–D используются при описании отнесенных для колебаний.

тому существует необходимость в изучении ИК спектров этих соединений в изолированной мономерной форме.

Изоляция молекул в низкотемпературных матрицах инертных газов позволяет получить колебательный спектр молекулы практически без влияния внешнего окружения. Имея такую «паспортную» характеристику соединения, можно в дальнейшем судить о взаимодействии молекулы с окружением, анализируя изменения в спектре по сравнению с мономерным.

В настоящей работе выполнены исследования ИК спектров мономеров F1–F4 в низкотемпературной аргонной матрице (10 К), проведено сравнение этих спектров со спектрами, полученными в КВг таблетках. ИК спектры этих соединений анализировались с помощью рассчитанных гармонических частот и их интенсивностей как мономеров, так и различных димеров.

Детали эксперимента

Имидазофеназин и его производные синтезированы по процедуре, описанной ранее [8]. Молекулярные структуры исследуемых хромофоров представлены на рис. 1. Отличие в структуре имидазофеназина и его производных заключается в появлении боковых заместителей CH₃ (F2) и CF₃ (F3), а также в замещении атома углерода на азот в имидазольном кольце (F4).

Образцы F1–F4 в матрице аргона приготавливались в наливном гелиевом криостате [15] путем совместного осаждения газовых потоков аргона и исследуемого вещества на медное зеркало, охлажденное до температуры 15–16 К. Скорость осаждения исследуемого вещества регулировалась температурой его испарения из ячейки Кнудсена и для различных образцов варьировалась в пределах $(0,5–1,5) \cdot 10^{-8}$ моль/см²·мин; температура испарения F1–F4 была 190–195 °С. В указанном диапазоне температур термодеструкция хромофоров не наблюдалась. Для уменьшения возможного влияния теплоты, выделяющейся при конденсации матричного газа на структуру образца, матричный газ при вводе в вакуумную камеру охлаждался до температуры жидкого азота. Время приготовления образца составляло около 60 мин, в зависимости от количества исследуемого вещества на подложке, которое варьировалось в пределах 0,7–1,0 мкмоль на 1 см² образца. Толщина матрицы составляла около 100 мкм. Скорости осаждения всех компонентов образца измерялись кварцевыми микровесами, которые имели ту же температуру, что и держатель образцов. Абсолютные количества веществ в образце определялись по скорости осаждения и времени приготовления образца с точностью 10%. При записи ИК спектров температура образцов поддержи-

валась на уровне 10 К. Молярное соотношение аргон:молекула было 2000:1, что достаточно для изоляции больших молекул F1–F4 в мономерной форме [16].

ИК спектры хромофоров F1–F4 были записаны на двухлучевом решеточном спектрофотометре Sresco IR-75 (Карл Цейс Йена, Германия) со спектральным разрешением 1 см^{-1} (в диапазоне $400\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$).

Детали расчета

Геометрия имидазофеназина (F1) и его производных (F2–F4) была полностью оптимизирована с использованием метода теории функционала плотности (DFT) и стандартного базисного набора 6-31++G**. DFT расчеты проводились с использованием гибридных функционалов плотности B3LYP [17–19] и M05-2X [20]. Для полученных геометрий проведены расчеты частот и инфракрасных интенсивностей нормальных колебаний.

Структура и колебательные спектры водородно-связанных димеров соединений F1–F4 рассчитаны в рамках метода B3LYP/6-31++G**, а для расчетов структуры и колебательных спектров стэкинг-димеров использован метод M05-2X/6-31++G**. Использование функционала M05-2X для расчета стэкинг-димеров связано с тем, что функционал B3LYP, который традиционно применяется для расчетов колебательных спектров, не способен предсказывать структуру стэкинг-димеров. В то же время ранее нами было показано, что функционал нового поколения M05-2X способен рассчитывать структуру и энергии взаимодействия в стэкинг-димерах, которые очень хорошо согласуются с результатами, полученными с помощью метода MP2 [21]. Рассчитанные частоты колебаний мономеров и димеров имидазофеназина и его производных были использованы при анализе экспериментальных спектров, а также для учета поправок на энергию нулевых колебаний при расчете энергий взаимодействия в димерах F1–F4. При этом использована процедура масштабирования частот колебаний с помощью поправочных коэффициентов. Так, для частот, полученных с помощью функционала B3LYP [22], выбран коэффициент 0,98 (диапазон менее 2000 см^{-1}), а для частот, полученных с помощью функционала M05-2X, использован поправочный коэффициент 0,965. В последнем случае определение масштабируемого коэффициента произведено нами на основе проведенных расчетов и сравнения ИК спектров имидазофеназина, полученными этими двумя функционалами (M05-2X и B3LYP). При расчете энергий взаимодействия в димерах исследуемых соединений также учитывались поправки на суперпозицию базисных наборов. Все расчеты выполнены с помощью пакета программ Gaussian 03 [23].

Результаты и их обсуждение

ИК спектры поглощения F1–F4 в низкотемпературной аргонной матрице

ИК спектр поглощения F1 в низкотемпературной аргонной матрице (рис. 2) представляет собой набор узких пиков (ширина на полувысоте не более 5 см^{-1}), расположенных в области $400\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$. Была выполнена аппроксимация полученного спектра с помощью суммы кривых, описываемых функцией Гаусса. В этом спектральном диапазоне нам удалось определить 22 полосы (интенсивных и средней интенсивности), частотное положение которых представлено в табл. 1 и показано на спектре (рис. 2). Отметим, что наиболее интенсивные полосы расположены на частотах $567, 756, 1387$ и 1431 см^{-1} .

На рис. 2 также показаны ИК спектры поглощения производных F1: F2–F4, изолированных в аргонной матрице при температуре 10 К. Была выполнена аппроксимация каждого спектра с помощью суммы кривых, описываемых функцией Гаусса. Результаты аппроксимации для каждого соединения представлены в табл. 3–5, а также показаны на рис. 2, на котором в спектре каждого образца приведены частоты полос, отличающиеся от F1. Сравнение всех четырех спектров обнаруживает их общее сходство, хотя каждое соединение имеет и свои характерные полосы. Полосы, наблюдающиеся для исходного соединения на частотах $425, 567, 756, 803, 846, 878, 1134, 1209, 1302, 1353, 1387, 1417, 1431$ и 1624 см^{-1} , проявляются в спектрах всех производных. Для производных F1 наблюдается небольшое спектральное смещение (не более 20 см^{-1}) общих полос в сторону как низких, так и

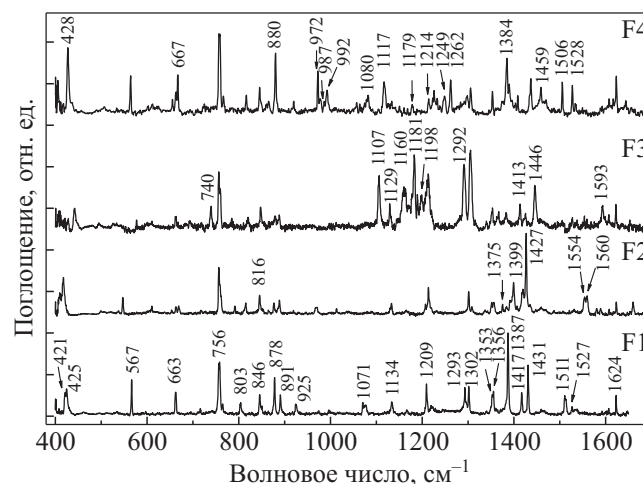


Рис. 2. ИК-спектры поглощения соединений F1–F4 в низкотемпературной аргонной матрице. Числа над каждым из спектров, см^{-1} : для образца F1 — положение наиболее интенсивных полос, а для F2–F4 — положение спектральных полос, которые не наблюдаются в спектре F1.

Таблица 1. Положение пиков (см^{-1}), наблюдаемых в ИК спектрах F1, находящихся в низкотемпературной аргонной и КВг матрицах; рассчитанные частоты колебаний мономера (B3LYP), оптимизированных водородно-связанного (B3LYP) и стэкинг-димеров (С-димер) (M05-2X), отнесение наблюдаемых полос с типом колебаний. Серым фоном отмечены вклады в интенсивность полос некоторых характерных колебаний

Аг матрица	Мономер расчет	Отнесение	КВг	Н-димер, расчет	С-димер, расчет
		$\gamma_{\text{D}}\text{NH}[22], \gamma_{\text{C}}[17], \gamma_{\text{B}}[13], \gamma_{\text{A}}[11], \gamma_{\text{D}}[11]$		402(m)	396(m)
421(m)/425(m)	412(s)	$\gamma_{\text{D}}\text{NH}[43], \gamma_{\text{C}}[16], \gamma_{\text{C}}\text{CH}[12], \gamma_{\text{D}}[11]$	465(w)	436(m)	455(s)
		$\gamma_{\text{A}}\text{CH}[25], \gamma_{\text{B}}[22], \gamma_{\text{A}}[19], \gamma_{\text{C}}[11]$	482(m)	480(w)	484(w)
		$\gamma_{\text{B}}[29], \gamma_{\text{C}}[20], \gamma_{\text{C}}\text{CH}[20], \gamma_{\text{D}}\text{NH}[11]$			493(m)
567(s)	565(m)	$\delta_{\text{A}}[25], \delta_{\text{B}}[18], \delta_{\text{A}}\text{CH}[17], \delta_{\text{D}}[10], \delta_{\text{C}}[10]$	566(m)	566(m)	555(w)
		$\gamma_{\text{D}}[25], \gamma_{\text{C}}[18], \gamma_{\text{D}}\text{NH}[15], \gamma_{\text{C}}\text{CH}[14]$	599(m)	602(w)	602(w)
		$\delta_{\text{B}}[27], \delta_{\text{A}}[21], \delta_{\text{A}}\text{CH}[16], \delta_{\text{C}}[13]$	611(m)	610(w)	599(w)
	620(vw)	$\gamma_{\text{D}}[25], \gamma_{\text{C}}[18], \gamma_{\text{D}}\text{NH}[15], \gamma_{\text{C}}\text{CH}[14]$	640(w)	621(vw)	622(w)
663(m)		CO_2			
717(w)	712(w)	$\delta_{\text{D}}[18], \delta_{\text{B}}[18], \delta_{\text{C}}[10],$	717(w)	714(w)	
756(s)/759(s)	759(s)	$\gamma_{\text{A}}\text{CH}[72]$	751(s)	758(s)	766(s)
		$\gamma_{\text{D}}\text{NH}[43], \gamma_{\text{C}}[16], \gamma_{\text{C}}\text{CH}[12], \gamma_{\text{D}}[11]$	765(m)	793(m)	793(w)
803(m)	798(w)	$\delta_{\text{C}}[26], \delta_{\text{B}}[19], \delta_{\text{D}}[11], \delta_{\text{C}}\text{CH}[9]$	810(w)	800(w)	794(w)
846(m)	844(m)	$\gamma_{\text{C}}[52], \gamma_{\text{C}}[20], \gamma_{\text{B}}[13]$	839(m)	844(w)	856(m)
851(w)	860(vw)	$\gamma_{\text{A}}\text{CH}[63]$	847(w)	858(w)	863(w)
	869(vw)	$\gamma_{\text{C}}\text{CH}[28], (\gamma_{\text{D}}\text{CH}+\gamma_{\text{D}}\text{NH})[22], \gamma_{\text{D}}[11]$	860(w)	869(w)	874(m)
878(s)	877(m)	$\gamma_{\text{C}}\text{CH}[55], \gamma_{\text{C}}[19]$	880(m)	877(s)	876(m)
891(m)	882(s)	$\gamma_{\text{C}}[42], \gamma_{\text{D}}[21]$	885(m)	884(m)/889(w)	899(w)
925(m)	910(w)	$\delta_{\text{A}}[20], \delta_{\text{D}}[15], \delta_{\text{A}}\text{CH}[15], \delta_{\text{B}}[10]$	919(m)	910(m)/922(w)	909(w)
	1000(w)	$\delta_{\text{A}}\text{CH}[41], \nu_{\text{A}}[23], \delta_{\text{A}}[14]$	wing	1000(w)	995(w)
1071/1077(m)	1074(m)	$\delta_{\text{D}}\text{NH}[30], \nu_{\text{D}}[21], \delta_{\text{D}}\text{CH}[14]$	wing	1097(m)	1082(m)
		$\delta_{\text{D}}\text{NH}[30], \nu_{\text{D}}[21], \delta_{\text{D}}\text{CH}[14]$	1123(m)	1120(m)	
1134(m)	1135(m)	$\delta_{\text{A}}\text{CH}[33], \delta_{\text{D}}[10], \delta_{\text{C}}[10], \nu_{\text{D}}[9]$	1139(m)	1136(w)	1127(w)
1166(w)	1171(m)	$\delta_{\text{C}}\text{CH}[31], \nu_{\text{D}}[13], \delta_{\text{A}}\text{CH}[12]$	1172(w)	1170(m)	1170(w)
1209(s)	1229(w)	$\delta_{\text{A}}\text{CH}[26], \delta_{\text{C}}\text{CH}[21]$	1216(m)	1216(w)	1216(m)
1212(w)	1239(m)	$\delta_{\text{A}}\text{CH}[19], \nu_{\text{B}}[18], \nu_{\text{C}}[12], \nu_{\text{A}}[12]$	1231(m)	1239(m)	
1293(m)	1300(m)	$\delta_{\text{D}}\text{CH}[23], \delta_{\text{A}}\text{CH}[14], \delta_{\text{D}}\text{NH}[12]$	1282(s)	1302(s)	1305(w)
1302/1304(m)	1304(m)	$\delta_{\text{A}}\text{CH}[25], \nu_{\text{B}}[12], \nu_{\text{D}}\text{CN}[11], \nu_{\text{A}}[10], \nu_{\text{C}}[10]$	1307(s)	1308(s)/1310(m)	1307(m)/1315 (m)
1340(w)	1344(m)	$\delta_{\text{C}}\text{CH}[16], \nu_{\text{B}}[16], \delta_{\text{A}}\text{CH}[13]$	1349(w)	1343(m)	1357(w)
1353(m)/1356(m)	1354(s)	$\delta_{\text{A}}\text{CH}[30], \delta_{\text{D}}\text{NH}[10], \nu_{\text{D}}[7], \nu_{\text{B}}[7], \delta_{\text{D}}\text{CH}[7]$	1358(m)	1360(m)	1361(m)
1387(s)	1390(s)	$\delta_{\text{A}}\text{CH}[25], \delta_{\text{D}}\text{NH}[18], \nu_{\text{D}}[9], \nu_{\text{A}}[7]$	1383(m)	1397(s)	1398(s)
		$\delta_{\text{A}}\text{CH}[25], \delta_{\text{D}}\text{NH}[18], \nu_{\text{D}}[9], \nu_{\text{A}}[7]$	1403(s)	1409(m)	
1417(m)	1413(m)	$\nu_{\text{A}}[18], \delta_{\text{B}}\text{CNC}[16], \nu_{\text{C}}[16], \nu_{\text{B}}[13]$	1418(s)	1418(s)	
1431(s)	1432(s)	$\delta_{\text{A}}\text{CH}[26], \delta_{\text{C}}\text{CH}[12], \nu_{\text{C}}[12]$	1443(m)	1436(m)	1440(s)
		$\delta_{\text{A}}\text{CH}[26], \delta_{\text{C}}\text{CH}[12], \nu_{\text{C}}[12]$	1462(m)	1451(m)	1443(w)
1460(w)	1473(w)	$\delta_{\text{A}}\text{CH}[35], \nu_{\text{A}}[13], \nu_{\text{B}}[9]$	1491(m)	1474(w)	1484(w)
	1491(w)	$\delta_{\text{A}}\text{CH}[20], \delta_{\text{B}}[11], \nu_{\text{A}}[11]$	1504(m)	1495(m)	1502(w)
1511(m)	1523(s)	$\delta_{\text{D}}\text{CH}[15], \nu_{\text{D}}[13], \delta_{\text{D}}[11], \nu_{\text{B}}[10], \delta_{\text{D}}\text{NH}[9]$	1528(m)	1522(m)	
		$\delta_{\text{D}}\text{CH}[15], \nu_{\text{D}}[13], \delta_{\text{D}}[11], \nu_{\text{B}}[10], \delta_{\text{D}}\text{NH}[9]$	1532(m)	1528(m)	1554(m)
1514(m)	1541(w)	$\delta_{\text{A}}\text{CH}[23], \nu_{\text{A}}[22], \delta_{\text{A}}[12]$		1542(w)	1563(w)
1527(w)	1548(m)	$\nu_{\text{B}}[21], \delta_{\text{B}}[12], \nu_{\text{A}}[9], \delta_{\text{A}}\text{CH}[8]$		1546(m)	1585(w)
1624(m)	1629(w)	$\delta_{\text{A}}\text{CH}[32], \nu_{\text{A}}[20], \delta_{\text{A}}[11]$		1630(w)	1651(w)
	1664(m)	$\nu_{\text{C}}[18], \delta_{\text{C}}\text{CH}[14]$		1663(m)	1689(w)

Примечание: в квадратных скобках в этой таблице и в табл. 3–5 показаны вклады колебаний различных групп в интенсивность полосы, A–D — кольца, w — weak, m — medium, s — strong, v — very, n — stretching, d — bending, g — torsion.

высоких частот, а также отмечается некоторое перераспределение интенсивностей в сравнении с исходным соединением.

Среди спектров изученных производных F1 ИК спектр F2 имеет наибольшее сходство со спектром исходного соединения. Это можно объяснить тем, что присоединение к имидазольному кольцу (кольцо D на рис. 1) CH_3 -группы не приводит к сильному изменению частот колебаний соединения F1.

Однако некоторые отличия спектров F1 и F2 все же следует отметить. В спектре F2 не наблюдается ряд довольно интенсивных линий, которые наблюдаются в спектре F1 на частотах 925, 1071 и 1511 см^{-1} , сильно упала интенсивность полос на 1302 и 1387 см^{-1} . С другой стороны, в спектре F2 появляются новые линии на частотах 816, 1375, 1399, 1427, 1554 и 1560 см^{-1} . Также следует отметить перераспределение интенсивности в группе полос в интервале 1350–1450 см^{-1} , в результате которого в спектре F1 упала интенсивность самой интенсивной полосы на частоте 1387 см^{-1} , а в спектре F2 самой интенсивной стала полоса на частоте 1427 см^{-1} .

ИК спектр поглощения F3 отличается от спектра F1 более значительно, чем спектр F2. Замена группы атомов CH_3 на CF_3 влечет за собой проявление двух факторов, влияющих на спектр. Во-первых, значительно возрастает масса боковой группы. Во-вторых, электронная плотность на имидазольном кольце смещается по направлению к атомам фтора [14]. В результате интенсивность полос в диапазоне 1100–1300 см^{-1} усиливается и появляются новые полосы на частотах 1107, 1129, 1160, 1181, 1198 и 1292 см^{-1} . Отметим появление новых линий в других диапазонах: 740, 1413, 1446 и 1593 см^{-1} .

Среди всех исследуемых соединений наиболее структурированный ИК спектр получен для F4. Из-за возросшего вклада колебаний триазольного кольца в некоторые слабые полосы, которые не наблюдались в спектрах F1 или F2, в спектре F4 стали видны, например, полосы на частотах 1179 и 1459 см^{-1} . Так, по отношению к исходному соединению в спектре F4 в аргоновой матрице появились новые полосы на частотах 667, 972, 992, 1117, 1226, 1249 и 1262 см^{-1} . Линия же, наблюдавшаяся в спектре исходного соединения в низкотемпературной аргоновой матрице на частоте 891 см^{-1} , в спектре F4 вообще не была обнаружена. Также следует отметить падение интенсивности линий в спектре F4 на частотах 1214, 1384 см^{-1} по сравнению с F1 и увеличение интенсивности полос на частотах 428, 757, 880, 1459, 1506, 1528, 1623 см^{-1} .

Анализ ИК спектров поглощения F1 в аргоновой матрице и KBr. Расчет и сравнение различных димеров

На основании рассчитанных частот и интенсивностей колебаний нами был построен расчетный спектр соединения F1. Для описания линий были использованы функции Гаусса с шириной линии 3 см^{-1} (на половине высоты), которая является характерной для матричного спектра. Расчетный и экспериментальный спектры F1 приведены в верхней части рис. 3. Видно, что наблюдается хорошее соответствие спектров. Различие между рассчитанными и экспериментальными частотами колебаний для большинства полос не превышает 5 см^{-1} . В то же время для нескольких полос (например на частотах 1239/1212 и 1541/1514 см^{-1} (расчет/эксперимент)) отмечается и большее расхождение между расчетными и экспериментально наблюдаемыми полосами. Отметим, что для довольно интенсивной полосы на 663 см^{-1} вообще не найдено соответствие с расчетными линиями. Мы полагаем, что ее происхождение обусловлено легколетучей примесью CO_2 , которая может проявляться в ИК спектрах [24,25]. Сопоставление результатов эксперимента и расчета позволило соотнести наблюдаемые полосы в ИК спектрах с определенным типом колебаний (табл. 1). Некоторое расхождение между расчетным и экспериментальными спектрами может быть обусловлено также тем обстоятельством, что расчеты выполнялись без учета ангармонизма колебаний. Как следу-

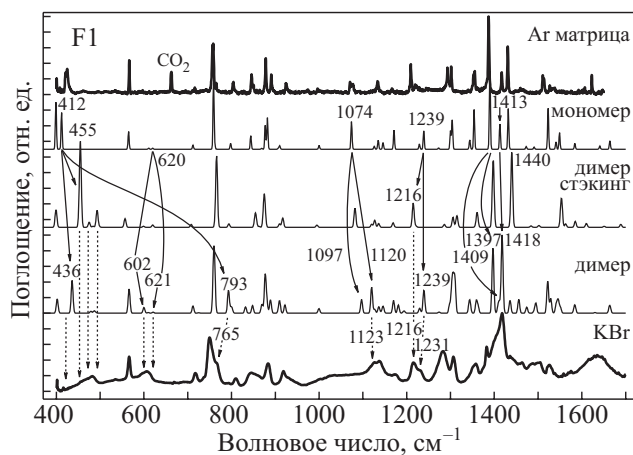


Рис. 3. Спектры поглощения F1 в низкотемпературной аргоновой матрице (верхний спектр) и в таблетке KBr (нижний спектр). Между экспериментальными спектрами расположены расчетные спектры F1 для мономера, стэкингового димера и водородно-связанного димера (тонкие кривые). Сплошными стрелками показаны сдвиги по частоте расчетных колебаний мономера при образовании димеров. Пунктирными стрелками показано соответствие некоторых расчетных линий в экспериментальном спектре F1 в таблетке KBr.

ет из табл. 1, спектральные полосы F1 в основном обусловлены плоскостными деформационными колебаниями колец.

В экспериментально полученном спектре для некоторых полос наблюдаются близкорасположенные спутники, которые, скорее всего, связаны с матричным эффектом [26]. Этот эффект обусловлен различным расположением исследуемой молекулы в матрице аргона. Различная ориентация молекулы в матрице приводит к небольшому спектральному смещению, например для полос на частотах 421/425, 756/759, 1071/1077, 1302/1304, 1353/1356 см^{-1} .

ИК спектр соединения F1 в KBr отличается от спектра мономерного поглощения (рис. 3), так, произошло значительное уширение полос, появились новые полосы или асимметричные крылья, наблюдается смещение некоторых полос. Эти отличия связаны с тем обстоятельством, что в KBr таблетке хромофор F1 находится в кристаллической форме. Отметим наиболее заметные трансформации в спектре соединения F1 в KBr по сравнению с его спектром в Ar матрице: полосы на 421/425 см^{-1} исчезли, появилась асимметрия в контуре полос на 482 и 599 см^{-1} , у полосы на 751 см^{-1} появился высокочастотный спутник на 765 см^{-1} , у полосы 839 см^{-1} образовалось высокочастотное крыло, появилось широкое плато от 1000 до 1100 см^{-1} , произошло перераспределение интенсивностей между полосами в диапазоне 1400–1450 см^{-1} .

К сожалению, кристаллическая структура соединения F1 в настоящее время не определена, поэтому в дальнейших обсуждениях будем руководствоваться структурными результатами, полученными для известного аналога этого соединения — феназина. Установлено, что это вещество имеет две структурные модификации: α - и β -формы [27,28], в первом случае это моноклинный кристалл ($P21/n$), а во втором структура представляет собой сэндвичи из двух молекул, чередующихся елочкой в кристалле (рис. 4,а). Чтобы описать колебательный спектр F1 в KBr, мы решили произвести квантово-химический расчет частот колебаний и их интенсивностей некоторых димеров F1. Для этой цели был выбран стэкинг-димер (рис. 4,б, D1) и димер, связанный водородной связью. В последнем случае рассмотрены два типа димеров: димер D2, соединенный водородной связью N–H...N через имидазольные кольца (рис. 4,б, D2) и димер D2a, у которого связь N–H...N проходит через азот кольца В. Для каждого димера получены наиболее оптимальные по энергии структуры (рис. 4,б, D1, D2, D2a). Оптимизация структуры димера D1 показала, что наибольшую энергию имеет димер, у которого длинные оси молекул развернуты друг относительно друга на угол 128°. Для водородно-связанных димеров предпочтительной оказалась структура D2, со связью через имидазоль-

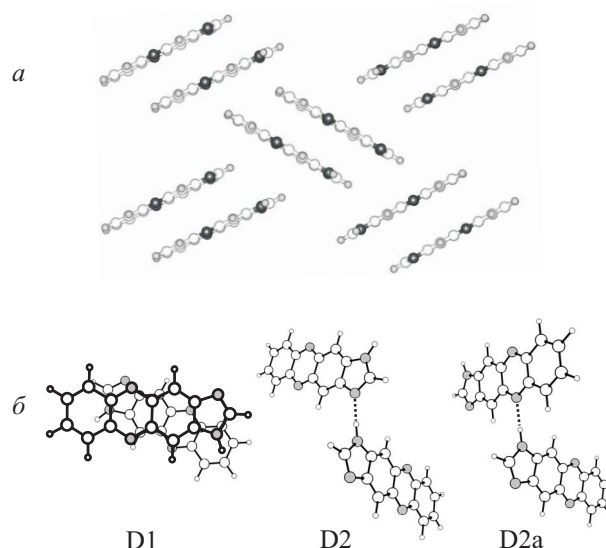


Рис. 4. Вариант возможной кристаллической структуры F1 (а). Оптимизированные структуры стэкингового (D1) и водородно-связанных (D2, D2a) димеров соединения F1 (б).

ные кольца. Среди них энергетически наиболее выгодна структура, в которой плоскость одной молекулы развернута на 102° относительно другой плоскости (табл. 2). Как и следовало ожидать, стэкинг-димер имеет наибольшую энергию взаимодействия (табл. 2). Нами выполнены расчеты энергий еще для двух стэкинг-димеров: димера D1a, такого же, как D1, но с параллельными молекулярными осями, и димера D1б с двумя молекулами F1, симметрично расположенными друг над другом. Эти димеры имели энергию, близкую по величине к энергии D1. Поскольку кристаллическая структура подобных молекул представляет собой сэндвичи из двух молекул, чередующихся елочкой [29], то энергетически более выгодной будет структура сэндвича с развернутыми молекулами F1. Конечно, в кристалле из-за стерических условий взаимное расположение молекул будет несколько отличаться от оптимизированных структур димеров.

На рис. 3 показаны расчетные ИК спектры двух димеров, а в табл. 1 приведены частоты колебаний и интенсивности их переходов. Как следует из этих данных, в колебательном спектре водородно-связанного димера D2 наблюдается больше изменений по сравнению с мономером. Поскольку в кристаллическом состоянии F1 могут присутствовать оба типа димеров, мы попытались использовать оба спектра димеров для трактовки экспериментального спектра. Это позволило нам сделать достаточно уверенное соотнесение экспериментально полученных полос F1 в KBr таблетке с определенным типом колебаний.

В колебательном спектре димерного образования из-за взаимодействия между молекулами происходит

Таблица 2. Энергии взаимодействия димеров F1–F4, рассчитанные методами B3LYP/6-31++G** и M05-2X/6-31++G** с учетом BSSE и ZPVE поправок

Соединение	Димер ^а	Метод	Энергия взаимодействия, кДж/моль	Угол между длинными осями (С-димер) или плоскостями (Н-димер)
F1	D1, С	M05-2X	-38,4	128°
	D1a, С	M05-2X	-31,4	180°
	D1б, С	M05-2X	-36,8	4°
	D2, Н, НП	B3LYP	-29,8	102°
	D2a, Н, НП	B3LYP	-24,8	95°
	D2б, Н, П	B3LYP	-28,0	180°
F2	D2, Н, П	B3LYP	-21,9	180°
	D2, Н, НП	B3LYP	-27,7	108°
F3	D2, Н, НП	B3LYP	-23,5	116°
F4	D2, Н, П	B3LYP	-29,4	180°
	D1, С	M05-2X	-35,8	180°

Примечание: ^а С — стэкинг-димер, Н — водородно-связанный димер, НП — непланарный, П — планарный.

расщепление полос относительно полосы мономера, причем для одних типов колебаний величина расщепления небольшая, в этом случае соответствующие им полосы в экспериментальном спектре практически сливаются в одну полосу, а для других спектральное смещение довольно существенно. Например, для водородно-связанного димера наиболее сильное изменение проявляется для внеплоскостного колебания NH-группы, которое в спектре мономера находится на частоте 412 см⁻¹ (наиболее интенсивная линия в спектре для этого типа колебаний), а в димере этому колебанию соответствует два колебания: на 793 (донор протона) и 436 см⁻¹ (акцептор протона). Деформационные колебания NH-группы имеют меньшую разницу в частоте для донора и акцептора протона, чем это наблюдается для внеплоскостного колебания этой группы. В спектре мономера на частоте 620 см⁻¹ наблюдается линия, вклад в интенсивность которой обусловлен таким колебанием, в спектре димера проявляются две линии на частотах 602 (донор) и 621 см⁻¹ (акцептор), линии на 1074 см⁻¹ в спектре мономера соответствуют две линии в спектре димера: на 1120 (донор) и 1097 см⁻¹ (акцептор), а для мономерной линии на 1390 см⁻¹ в спектре димера проявляются линии на 1409 (донор) и 1397 см⁻¹ (акцептор). В спектре F1 в КВг таблетке этим колебаниям можно соотнести полосы на частотах 599, 1123 и 1139 см⁻¹, 1383 и 1403 см⁻¹ соответственно. Для комбинации деформационных колебаний NH и CH имидазольного кольца соответствующая линия проявляется в мономерном спектре на частоте 1523 см⁻¹ (для F1 в Ag матрице ему соответствует полоса на 1511 см⁻¹), наблюдается еще меньшая разница в частотах димера, а именно, 1522 и

1528 см⁻¹. Для F1 в КВг этим двум частотам соответствуют полосы на 1528 и 1532 см⁻¹ (рис. 3).

Расчетный колебательный спектр стэкинг-димера меньше отличается от спектра мономера, чем спектр водородно-связанного димера. Тем не менее некоторые трансформации в спектре стэкинг-димера в сравнении со спектром мономера следует отметить, так, например, внеплоскостное колебание NH-группы мономера на 412 см⁻¹ в димере смещается на 455 см⁻¹, мономерное колебание на частоте 1432 см⁻¹ в D1 становится довольно интенсивным на 1440 см⁻¹. Однако этим расчетным полосам стэкинг-димера не находится прямого совпадения в спектре F1 в КВг таблетке. Первому колебанию в экспериментальном спектре соответствует асимметричное крыло полосы на 482 см⁻¹, а второму колебанию — полоса на 1443 см⁻¹, однако интенсивность этой полосы слабая. Как отмечалось выше, нами выполнены расчеты частот колебаний и их интенсивностей еще для двух стэкинг-димеров. Оказалось, что интенсивность последней полосы для этих димеров уменьшается. Поскольку в кристалле взаимное расположение молекул будет несколько отличаться от оптимизированных структур димеров D1 или D2, то и суперпозиция спектров таких димеров будет иметь лучшее сходство с реальным ИК спектром хромофора F1 в КВг. К сожалению, сопоставление полученного экспериментального с расчетными спектрами димеров не дает основания сделать выбор в пользу какого-либо конкретного типа димера, поскольку колебание F1 в кристаллической упаковке можно описывать с помощью димеров только в приближенной модели.

ИК спектроскопия поглощения соединения F2
 в аргоновой матрице и KBr

В верхней части рис. 5 показан ИК спектр поглощения F2 в аргоновой матрице и расчетный спектр этой молекулы. При сравнении этих спектров видно их хорошее соответствие, максимальное отклонение расчетных от наблюдаемых в спектре полос не превышает 24 см^{-1} . Спектральное положение отдельных полос и их соотношение с типом колебаний представлено в табл. 3. В этой же таблице в скобках отмечен общий для двух соединений спектральный сдвиг полос относительно спектра F1. Для этих полос спектральный сдвиг также невелик, не превышает 20 см^{-1} . В экспериментальном спектре для некоторых полос, как и для F1, наблюдаются близкорасположенные спутники, которые обусловлены матричным эффектом, это полосы на $410/418$, $757/759$, $967/971$, $1130/1133$, $1302/1309$, $1352/1357$, $1392/1399$, $1417/1420$ и $1581/1589 \text{ см}^{-1}$.

Происхождение нескольких полос в расчетном спектре F2 в значительной степени связано с различными колебаниями CH_3 -группы. Эти полосы расположены на частотах 654 , 1013 , 1375 , 1392 и 1459 см^{-1} , однако их интенсивность невысокая. Этим колебаниям соответствуют полосы в экспериментальном спектре (табл. 3).

В ИК спектре соединения F2 в KBr таблетке происходит уширение и смещение полос, появляются асимметричные крылья или новые полосы по сравнению со спектром F2 в матрице Ag (рис. 5). Как уже отмечалось выше, для F1 это связано с кристаллической фор-

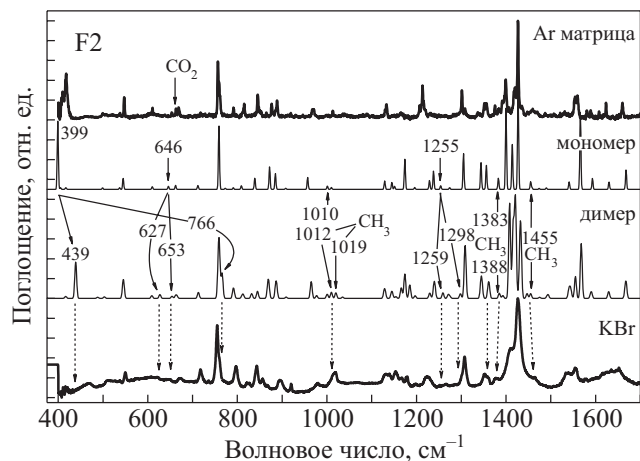


Рис. 5. Спектры поглощения F2 в низкотемпературной аргоновой матрице (верхний спектр) и в таблетке KBr (нижний спектр). Расчетные спектры F2 для мономера и водородно-связанного димера показаны тонкими кривыми. Сплошными стрелками указаны сдвиги по частоте некоторых расчетных колебаний мономера при образовании димеров. Пунктирными стрелками показано соответствие расчетных линий экспериментальным полосам F2 в таблетке KBr.

мой F2 в KBr таблетке. Для лучшего описания этого спектра был выполнен *ab initio* расчет структуры и колебаний водородно-связанного димера этого соединения. Как и для F1, энергетически более стабильна непланарная структура димера (табл. 1), для которой в табл. 3 приведены частоты колебаний и их интенсивности. Мы ограничились расчетом только двух водородно-связанных димеров, поскольку, как было показано в предыдущем разделе, именно такие димеры приводят к наиболее значительным отличиям от спектра мономера. Как следует даже из визуального сравнения спектров на рис. 5, расчетный спектр димера лучше соответствует экспериментальному спектру соединения F2 в KBr таблетке, чем спектр мономера.

В димере происходит расщепление колебания мономера, причем наиболее характерные сдвиги наблюдаются для внеплоскостного колебания NH-группы, участника образования водородной связи. Так, в спектре мономера это довольно активное колебание находится на частоте 399 см^{-1} , а в спектре димера наблюдаются два колебания: на 766 (донор протона) и 439 см^{-1} (акцептор протона). Деформационные колебания NH-группы 1154 (акцептор) / 1167 (донор) см^{-1} и 1265 (акцептор)/ 1299 (донор) см^{-1} менее интенсивны в спектре (рис. 5). Этим колебаниям существует определенное соответствие в экспериментальном спектре (табл. 3). Отметим также полосы димера на $627/653 \text{ см}^{-1}$, которые в основном обусловлены комбинацией внеплоскостных колебаний групп NH и CH_3 . В мономере это колебание располагается на 646 см^{-1} . Наиболее сильные трансформации в спектре димера по сравнению с мономерным спектром наблюдаются в диапазоне $1380\text{--}1440 \text{ см}^{-1}$, в котором произошло перераспределение интенсивности между полосами.

 Анализ ИК спектров поглощения соединения F3
 в аргоновой матрице и KBr

На рис. 6 показан ИК спектр поглощения соединения F3 в аргоновой матрице и расчетный спектр этой молекулы. Видно, что наиболее интенсивные полосы спектров группируются в интервале частот от 1100 до 1300 см^{-1} . Это следовало ожидать, поскольку именно в этом диапазоне колебания, характерные для CF_3 -группы [30], проявляют высокую активность. Как показывают расчеты (табл. 4), действительно, для соединения F3 в интенсивность полос на 1095 , 1122 , 1169 и 1286 см^{-1} существенный вклад вносят колебания CF_3 -группы. Сравнивая оба спектра, можно отметить удовлетворительное соответствие между ними, хотя наблюдается некоторое несоответствие по количеству интенсивных полос, так, например, в спектре F3 в аргоновой матрице проявляются две довольно интенсивные полосы на 1292 и 1306 см^{-1} , а в расчетном

Таблица 3. Положение пиков (см^{-1}), наблюдаемых в ИК спектрах F2, находящихся в низкотемпературной аргонной и КВг матрицах; рассчитанные частоты колебаний мономера (B3LYP), оптимизированного водородно-связанного (B3LYP) димера, отнесение наблюдаемых полос с типом колебаний. Серым фоном отмечены вклады в интенсивность полос некоторых характерных колебаний

Аг матрица	Мономер, расчет	Отнесение	КВг	Н-димер (расчет)
410(m)/418(s)(-7)	399(s)	$\gamma_{\text{D}}\text{NH}[57], \gamma_{\text{D}}[9]$	крыло от 456(w)	439(m)
		$\gamma_{\text{B}}[29], \gamma_{\text{C}}[22], \gamma_{\text{C}}\text{CH}[15], \gamma_{\text{D}}\text{NH}[9]$	469(w)	482(w)
500(w)	499(w)	$\delta_{\text{C}}[24], \delta_{\text{B}}[15], \delta_{\text{A}}[11], \delta_{\text{D}}[9]$	509(w)	502(w)
538(w)	537(w)	$\delta_{\text{A}}[22], \delta_{\text{B}}[15], \delta_{\text{A}}\text{CH}[15], \delta_{\text{D}}[12]$		
547(m)(-20)	545(m)	$\gamma_{\text{A}}[31], \gamma_{\text{A}}\text{CH}[27], \gamma_{\text{B}}[18], \gamma_{\text{C}}[12]$	550(m)	545(m)
611(w)	610(w)	$\delta_{\text{B}}[27], \delta_{\text{A}}[24], \delta_{\text{A}}\text{CH}[18]$	плато	609(w)
		$\gamma_{\text{D}}[26], \gamma_{\text{CH}_3}[23], \gamma_{\text{C}}[16], \gamma_{\text{D}}\text{NH}[11]$	плато	627(w)
654(w)	646(w)	$\gamma_{\text{D}}[26], \gamma_{\text{CH}_3}[23], \gamma_{\text{C}}[16], \gamma_{\text{D}}\text{NH}[11]$	646(w)	653(w)
663(w)/669(w)	663(w)	$\text{CO}_2/\delta_{\text{C}}[22], \delta_{\text{D}}[18], \delta_{\text{C}}\text{CH}[9]$	674(w)	665(w)
718(w)(+1)	712(w)	$\delta_{\text{B}}[19], \delta_{\text{D}}[17], \delta_{\text{C}}[12]$	718(m)	713(w)
757(s)(+1)/759(s)	760(s)	$\gamma_{\text{A}}\text{CH}[72]$	755(s)	758(s)
		$\gamma_{\text{D}}\text{NH}[57], \gamma_{\text{D}}[9]$	759(m)	766(m)
792(w)	791(w)	$\nu_{\text{C}}[17], \nu_{\text{A}}[16], \nu_{\text{D}}[10]$	797(m)	792(m)
816(m)(+13)	809(w)	$\delta_{\text{C}}[27], \delta_{\text{B}}[17], \delta_{\text{D}}[13], \delta_{\text{C}}\text{CH}[9], \delta_{\text{CH}_3}[3]$	821(w)	812(w)
		$\delta_{\text{C}}\text{CH}[51], \delta_{\text{C}}[19], \delta_{\text{B}}[12]$	826(w)	832(w)
846(m)(0)	839(m)	$\delta_{\text{C}}\text{CH}[51], \delta_{\text{C}}[19], \delta_{\text{B}}[12]$	843(m)	842(w)
865(w)	857(w)	$\gamma_{\text{A}}\text{CH}[63], \gamma_{\text{B}}[14], \gamma_{\text{A}}[12]$	857(w)	859(w)
877(w)(-1)	872(m)	$\gamma_{\text{C}}\text{CH}[55], \gamma_{\text{C}}[19]$	868(w)	871(m)
889(m)(-2)	885(m)	$\delta_{\text{C}}\text{CH}[17], \nu_{\text{C}}[12], \delta_{\text{C}}[12]$	896(m)	890(m)
		$\delta_{\text{A}}[30], \delta_{\text{A}}\text{CH}[24], \delta_{\text{B}}[15]$	920(w)	909(w)
967(w)/971(w)	960(m)	$\gamma_{\text{A}}\text{CH}[77]$	980(w)	965(m)
		$\gamma_{\text{CH}_3}[19], \delta_{\text{CH}_3}[15], \delta_{\text{D}}[14]$	1012(m)	1010(w)
1013(w)	1010(w)	$\gamma_{\text{CH}_3}[19], \delta_{\text{CH}_3}[15], \delta_{\text{D}}[14]$	1019(m)	1019(w)
1130(w)/1133(m)(-1)	1129(w)	$\delta_{\text{A}}\text{CH}[40], \delta_{\text{A}}[11], \nu_{\text{A}}[10]$	1131(w)	1130(m)
	1145(w)	$\delta_{\text{A}}\text{CH}[51], \nu_{\text{B}}[11], \nu_{\text{A}}[9]$	1140(w)	1144(w)
	1151(w)	$\delta_{\text{D}}\text{NH}[14], \delta_{\text{A}}\text{CH}[13], \delta_{\text{C}}\text{CH}[13], \nu_{\text{D}}[12]$	1154(m)	1153(w)
		$\delta_{\text{D}}\text{NH}[14], \delta_{\text{A}}\text{CH}[13], \delta_{\text{C}}\text{CH}[13], \nu_{\text{D}}[12]$	1167(w)	1165(w)
1167(w)(+1)	1174(m)	$\delta_{\text{C}}\text{CH}[29], \nu_{\text{D}}[13], \delta_{\text{A}}\text{CH}[10]$	1179(w)	1174(m)
		$\delta_{\text{C}}\text{CH}[29], \nu_{\text{D}}[13], \delta_{\text{A}}\text{CH}[10]$	1197(w)	1185(m)
1207(m)(-2)	1229(w)	$\delta_{\text{A}}\text{CH}[23], \delta_{\text{C}}\text{CH}[20], \delta_{\text{C}}[9]$	1222(m)	1230(w)
1214(s)(+2)	1238(m)	$\delta_{\text{A}}\text{CH}[19], \nu_{\text{B}}[14], \nu_{\text{C}}[11]$	1230(m)	1241(m)
	1255(w)	$\delta_{\text{D}}\text{NH}[13], \nu_{\text{B}}[9]$	1265(w)	1259(w)
		$\delta_{\text{D}}\text{NH}[13], \nu_{\text{B}}[9]$	1299(w)	1298(w)
1302(s)(0)/1309(w)	1305(s)	$\delta_{\text{A}}\text{CH}[21], \nu_{\text{B}}[11], \nu_{\text{D}}[11], \nu_{\text{C}}[10], \nu_{\text{A}}[10]$	1307(s)	1307(s)
1337(w)(-3)	1344(m)	$\nu_{\text{B}}[17], \delta_{\text{C}}\text{CH}[16], \delta_{\text{A}}\text{CH}[13], \nu_{\text{C}}[10]$	1352(m)	1345(m)
1352(m)(-1)/1357(m)	1356(m)	$\delta_{\text{A}}\text{CH}[38], \nu_{\text{C}}[8], \nu_{\text{C}}[7], \delta_{\text{D}}[8], \gamma_{\text{CH}_3}[6]$	1360(w)	1360(m)
1375(w)	1383(m)	$\delta_{\text{CH}_3}[31], \delta_{\text{A}}\text{CH}[15]$	1378(w)	1388(w)
1392(m)(+5)/1399(s)	1400(s)	$\delta_{\text{CH}_3}[15], \gamma_{\text{CH}_3}[13], \delta_{\text{A}}\text{CH}[13]$	1409(s)	1408(s)
1417(m)(0)/1420(m)	1414(s)	$\nu_{\text{A}}[20], \nu_{\text{B}}[16], \delta_{\text{B}}[15], \delta_{\text{A}}\text{CH}[9], \delta_{\text{CH}_3}[2]$	1425(s)	1420(s)
1427(s)(-4)	1427(s)	$\delta_{\text{C}}\text{CH}[16], \delta_{\text{A}}\text{CH}[14], \nu_{\text{C}}[11], \gamma_{\text{CH}_3}[9]$	1428(s)	1429(s)
1459(w)	1455(w)	$\gamma_{\text{CH}_3}[51], \delta_{\text{CH}_3}[40]$	1447(w)	1447(w)
		$\gamma_{\text{CH}_3}[51], \delta_{\text{CH}_3}[40]$	1465(w)	1455(w)
1554(m)	1541(w)	$\delta_{\text{A}}\text{CH}[26], \nu_{\text{A}}[23], \delta_{\text{A}}[13], \nu_{\text{B}}[10]$	1533(m)	1539(m)
		$\nu_{\text{D}}[12], \delta_{\text{D}}[11], \delta_{\text{D}}\text{NH}[9]$	1541 (m)	1555(m)
1560(m)	1566(s)	$\nu_{\text{D}}[12], \delta_{\text{D}}[11], \delta_{\text{D}}\text{NH}[9]$	1554(m)	1563(s)
1581(w)/1589(w)	1593(w)	$\nu_{\text{C}}[16], \nu_{\text{D}}[12], \delta_{\text{D}}[9]$	плато	1591(w)
1623(m)(-1)	1630(w)	$\delta_{\text{A}}\text{CH}[30], \nu_{\text{A}}[19]$	плато	1630(w)
1660(m)	1668(m)	$\nu_{\text{C}}[17], \delta_{\text{C}}\text{CH}[14], \delta_{\text{C}}[9], \nu_{\text{D}}[9]$	плато	1668(m)

Примечание: цифры в скобках указывают на спектральный сдвиг производных F1 относительно исходного соединения.

Таблица 4. Положение пиков (см^{-1}), наблюдаемых в ИК спектрах F3, находящихся в низкотемпературной аргоновой и КВг матрицах; рассчитанные частоты колебаний мономера (B3LYP), оптимизированного водородно-связанного (B3LYP) димера, отнесение наблюдаемых полос с типом колебаний. Серым фоном отмечены вклады в интенсивность полос некоторых характерных колебаний

Аг матрица	Мономер, расчет	Отнесение	КВг	Н-димер (расчет)
	415(w)	$\delta_B[11], \delta_{CF_3}[10], \delta_{DNH}[10], \delta_C[10], \delta_D[9]$	423(w)	415(w)
441(m)/444(w)	441(m)	$\gamma_{DNH}[55], \gamma_D[10], \gamma_{CF_3}[8]$	462(w)	465(m)
496(w)	489(vw)	$\gamma_B[28], \gamma_C[20], \gamma_{CH}[16], \gamma_{DNH}[14]$	490(w)	486(vw)
577(w)(+10)	576(w)	$\delta_C[15], \delta_A[14], \delta_B[7], \delta_{CF_3}[7]$	578(w)	577(w)
663(m)(0)		CO_2		
		$\gamma_D[22], \gamma_{CF_3}[17], \gamma_C[15], \gamma_{DNH}[9]$	721(w)	699(w)
740(m)	717(w)	$\gamma_D[22], \gamma_{CF_3}[17], \gamma_C[15], \gamma_{DNH}[9]$	741(m)	717(w)
757(s)(+1)/760(s)	760(m)	$\gamma_{ACH}[72]$	757(s)/763(s)	759(m)
785(w)	783(w)	$\gamma_B[27], \gamma_{ACH}[23], \gamma_A[18], \gamma_{CH}[13]$	789(w)	782(vw)
		$\gamma_{DNH}[55], \gamma_D[10], \gamma_{CF_3}[8]$	795(w)	796(w)
820(w)(+17)	811(w)	$\delta_C[27], \delta_B[17], \delta_D[13], \delta_{CH}[9],$	828(w)	816(w)
848(m)(+2)	849(w)	$\delta_{CH}[51], \delta_C[19], \delta_B[12]$	849(m)	849(w)
		$\delta_{ACH}[63], \gamma_B[18], \gamma_A[14]$	863(w)	863(vw)
879(w)(+1)	879(w)	$\gamma_{CH}[55], \gamma_C[19]$	крыло	877(w)
889(w)(-2)	884(w)	$\delta_{CH}[17], \nu_C[12], \delta_C[12], \delta_B[8], \delta_A[8]$	896(w)	887(w)
		$\delta_A[31], \delta_{ACH}[24], \delta_B[15]$	919(w)	909(vw)
		$\delta_D[24], \nu_D[10], \gamma_{CF_3}[8]$	959(w)	946(w)
		$\delta_D[24], \nu_D[10], \gamma_{CF_3}[8]$	967(w)	962(m)
		$\gamma_{CF_3}[20], \nu_{CF_3}[18], \delta_{CF_3}[17]$	крыло	1093(s)
1104(s)/1107(s)	1095(s)	$\delta_{DNH}[14], \nu_D[13], \delta_{CF_3}[13], \gamma_{CF_3}[10]$	крыло	1110(m)
		$\delta_{DNH}[14], \nu_D[13], \delta_{CF_3}[13], \gamma_{CF_3}[10]$	крыло	1118(s)
1129(m)(-5)	1122(s)	$\gamma_{CF_3}[20], \nu_{CF_3}[18], \delta_{CF_3}[17]$	1130(s)	1131(s)
		$\delta_{ACH}[44], \nu_A[11], \delta_A[10]$	1138(s)	1133(m)
1157(s)(-9)	1146(w)	$\delta_{ACH}[51], \nu_B[11]$	1147(s)	1146(w)
1160(s)/1164(s) 1181(s)/1184(s)*	1169(s)	$\nu_{CF_3}[18], \gamma_{CF_3}[17], \delta_{CF_3}[15], \delta_{CH}[10]$	1171(s)	1170(s)
1190(m)	1183(m)	$\delta_{CH}[29], \delta_{ACH}[13], \nu_D[10], \delta_C[9], \delta_{CF_3}[7]$	1181(s)	1181(s)
		$\nu_{CF_3}[18], \gamma_{CF_3}[17], \delta_{CF_3}[15], \delta_{CH}[10]$	1191(s)	1188(s)
1198(m)	1201(m)	$\delta_{CH}[18], \delta_{ACH}[17], \nu_D[10], \nu_B[8], \delta_{CF_3}[4]$	1210(s)	1202(m)
1211(s)(+2)/ 1214(s)	1231(w)	$\delta_{ACH}[24], \delta_{CH}[20], \delta_C[9]$	1223(m)	1231(w)
	1241(m)	$\delta_{ACH}[18], \nu_B[16], \nu_C[12], \nu_A[11]$	1237(m)	1241(m)
1292(s)(-1)	1286(s)	$\delta_{DNH}[20], \delta_{ACH}[11], \delta_{CF_3}[10]$	1305(m)	1287(s)
1306(s)(+2)	1307(m)	$\delta_{ACH}[21], \nu_B[11], \nu_D[11], \nu_C[10], \nu_A[10]$	1314(m)	1310(m)
		$\delta_{DNH}[20], \delta_{ACH}[11], \delta_{CF_3}[10]$	1335(w)	1328(m)
1352(m)/1354(m)(-1)	1346(m)	$\nu_B[17], \delta_{CH}[16], \delta_{ACH}[13], \nu_C[10]$	1357(m)	1348(m)
1367(w)	1366(w)	$\delta_{ACH}[39], \delta_A[8], \nu_A[6], \delta_C[6]$	1374(m)	1367(w)
1383(w)		соответствие не найдено		
1413(m)(-4)	1420(w)	$\delta_{ACH}[14], \delta_{CH}[13], \nu_A[13], \nu_B[9], \delta_{CF_3}[3]$	1419(m)	1412(m)
1425(w)(-6)		$\delta_{ACH}[14], \delta_{CH}[13], \nu_A[13], \nu_B[9], \delta_{CF_3}[3]$	1427(m)	1424(m)
		$\delta_{ACH}[16], \delta_{DCH}[11], \nu_D[10], \delta_{CH}[9]$	1459(m)	1453(m)
1446(s)	1442(m)	$\delta_{ACH}[16], \delta_{DCH}[11], \nu_D[10], \delta_{CH}[9]$	1467(m)	1459(m)
		$\delta_{ACH}[18], \delta_B[10], \nu_A[9], \nu_C[9]$	1493(w)	1496(w)
1527(w)(0)	1540(w)	$\delta_{ACH}[21], \nu_A[20], \delta_A[10]$	1530(w)	1540(m)
1554(w)	1558(w)	$\nu_D[10], \delta_C[10], \delta_{ACH}[10], \nu_C[9]$		1557(m)
1593(m)	1597(m)	$\nu_C[16], \nu_D[12], \delta_D[9], \delta_{CF_3}[4]$	1584(w)	1593(m)
1623(m)(-1)	1631(w)	$\delta_{ACH}[30], \nu_A[19]$		
1653(w)		$\nu_C[17], \delta_{CH}[13], \delta_{ACH}[10], \delta_C[10]$		1664(w)

Примечание: * Ферми-резонанс между комбинацией колебаний на частотах 441 и 740 см^{-1} и основной частотой, которой соответствует расчетное гармоническое колебание на 1169 см^{-1} .

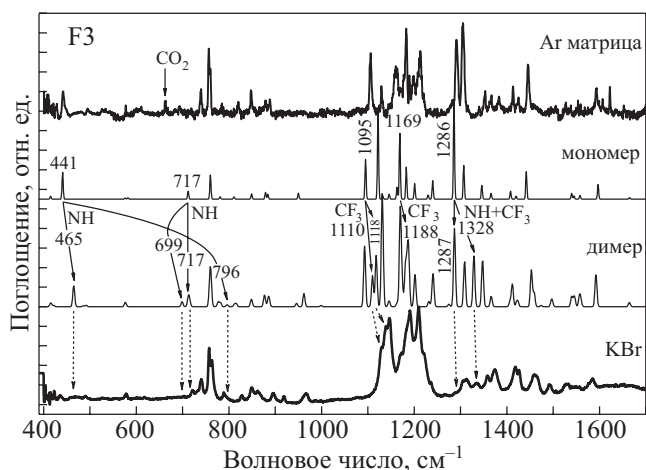


Рис. 6. Спектры поглощения F3 в низкотемпературной аргонной матрице (верхний спектр) и в таблетке KBr (нижний спектр). Расчетные спектры F2 для мономера и водородно-связанного димера показаны тонкими кривыми. Сплошными стрелками указаны сдвиги по частоте расчетных колебаний мономера при образовании димеров. Пунктирными стрелками показано соответствие расчетных линий экспериментальным полосам F3 в таблетке KBr.

спектре получена только одна интенсивная полоса на 1286 см^{-1} . Кроме того, в экспериментальном спектре в диапазоне частот $1100\text{--}1220\text{ см}^{-1}$ наблюдается больше интенсивных полос, чем в расчетном. Возможной причиной расхождения может быть проявление ферми-резонанса [31,32] для некоторых колебаний, который наступает при условии совпадения частоты этого колебания с комбинацией активных колебаний некоторых групп. Для F3 эту роль могут выполнять некоторые внеплоскостные колебания CF_3 - и NH -групп. Так, интенсивные полосы в спектре на $1181/1184$ и $1160/1164\text{ см}^{-1}$ могут быть обусловлены резонансом основной моды в области 1170 см^{-1} (расчет дает для F3 гармоническое колебание на частоте 1169 см^{-1}) и комбинацией колебаний отмеченных групп на частотах $441/444$ и 740 см^{-1} .

В экспериментальном спектре ИК поглощения для некоторых полос, как и для F1 и F2, наблюдаются близкорасположенные спутники, обусловленные матричным эффектом. В спектре F3 эти полосы наблюдаются на $441/444$, $757/760$, $1104/1107$, $1160/1164$, $1181/1184$, $1211/1214$ и $1352/1354\text{ см}^{-1}$.

В нижней части рис. 6 приведен ИК спектр соединения F3 в KBr таблетке. Для этого спектра, как и для спектров образцов F1 и F2, характерно уширение и смещение полос по сравнению со спектром F3 в Ag матрице, обусловленное кристаллической формой соединения F3 в KBr. В спектре образца наблюдается и значительное ослабление интенсивности полос на частотах 1292 и 1306 см^{-1} , по сравнению со спектром F3 в матрице Ag. Чтобы достоверно сопоставить поло-

сы F3 в KBr с определенным типом колебаний, нами был выполнен расчет структуры и колебаний водородно-связанного димера F3, для которого, как и для F1, F2, энергетически наиболее выгодна неплоская структура (табл. 1). Энергия связи этого димера является наименьшей среди водородно-связанных димеров исследуемых соединений. Возможной причиной такого соотношения энергий может служить отрицательный заряд группы CF_3 [14], который приводит к взаимному отталкиванию двух молекул F3, что ослабляет энергию их взаимодействия. Спектр колебаний этого димера показан на рис. 6, а значения частот приведены в табл. 4.

Как и для соединений F1 и F2, при образовании димера отмечаются характерные сдвиги для внеплоскостного колебания NH -группы. В спектре мономера это колебание находится на частоте 441 см^{-1} , а в спектре димера наблюдаются два колебания: на 796 (донор протона) и 465 см^{-1} (акцептор протона). Отметим также и деформационные колебания NH -группы, расположенные на частотах 1118 (донор)/ 1110 (акцептор) см^{-1} и 1328 (донор)/ 1287 (акцептор) см^{-1} (в спектре мономера этим парам колебаний соответствуют колебания на 1095 и 1286 см^{-1}). Этим колебаниям можно найти определенное соответствие в экспериментальном спектре, на рис. 6 они указаны штриховыми линиями. Существенный вклад в интенсивность этих полос вносит деформационное колебание группы CF_3 (табл. 4). Отметим также две комбинации внеплоскостного, валентного и деформационного колебаний этой группы, расположенные в спектре мономера на частотах 1122 и 1169 см^{-1} , а в спектре димера — на 1131 (акцептор)/ 1093 (донор) и 1188 (донор)/ 1170 (акцептор) см^{-1} соответственно.

Следует отметить высокую активность колебаний группы CF_3 , которая существенно отличает эту группу от менее интенсивных колебаний группы CH_3 . При образовании водородно-связанных димеров вклад группы CF_3 как в интенсивность ряда колебаний, так и их частотное положение в спектре, более значителен, чем это происходит для группы CH_3 .

ИК спектроскопия и *ab initio* расчеты F4 в матрице аргона и в KBr

Как уже отмечалось ранее, замена в соединении F1 имадозольного кольца на триазольное приводит к возрастанию количества активных колебаний в ИК спектре (рис. 2). Соответствие между расчетным и наблюдаемым спектрами F4 в аргонной матрице достаточно хорошее (рис. 7), особенно в диапазоне $400\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, в котором совпадение наиболее полное. Для диапазона $1100\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ для некоторых полос, представленных в верхней части рис. 7, можно отметить небольшое расхождение между двумя спектрами,

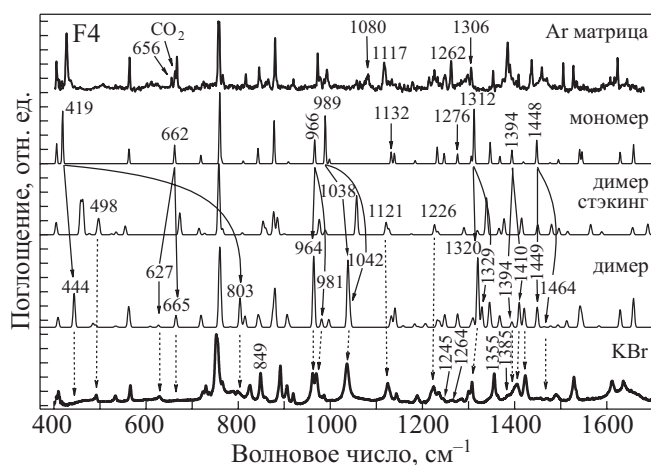


Рис. 7. Спектры поглощения F4 в низкотемпературной аргонной матрице (верхний спектр) и ИК спектр F4 в таблетке KBr (нижний спектр). Расчетные спектры F4 для мономера и водородно-связанного димера показаны тонкими кривыми. Сплошными стрелками указаны сдвиги по частоте расчетных колебаний мономера при образовании димеров. Пунктирными стрелками показано соответствие расчетных линий экспериментальным полосам F4 в таблетке KBr.

так, например, $1117 \rightarrow 1132$, $1262 \rightarrow 1276$ cm^{-1} (эксперимент \rightarrow теория). В наблюдаемом спектре для полос на частотах 1117 и 1306 cm^{-1} отмечается несоответствие с расчетным спектром по интенсивности, так, для первого колебания расчет дает менее интенсивные линии, а во втором случае, наоборот, в расчетном спектре линия на 1312 cm^{-1} самая интенсивная, а в экспериментальном спектре она соответствует полосе средней интенсивности на 1306 cm^{-1} . В целом, нам удалось найти соответствие практически для всех экспериментальных полос с расчетными линиями (табл. 5), но для полос на частотах 656 и 1080 cm^{-1} такое отнесение сделать не удалось. Отметим, что полоса, обусловленная примесью CO_2 , в спектре данного соединения находится на 663 cm^{-1} . Интенсивная полоса на $987/992$ cm^{-1} обязана в основном сумме валентного и деформационного колебаний триазольного кольца, а полоса на 667 cm^{-1} обусловлена торсионным колебанием этого кольца. Эти полосы являются характерными для данного соединения. Отметим, что самая низкочастотная полоса в наблюдаемых спектрах всех четырех соединений, основной вклад в интенсивность которой вносят внеплоскостные колебания группы NH кольца D, наиболее интенсивна в спектре F4 (полоса на 428 cm^{-1}).

Для ИК спектра F4 в KBr таблетке, как и для других соединений, можно отметить уширение и сдвиг полос по сравнению со спектром этого соединения в аргонной матрице. Отметим наиболее заметные отличия между двумя спектрами. Так, в спектре F4 в KBr не

проявились полосы, которые есть в спектре матричной изоляции на частотах 656 , 1080 и 1506 cm^{-1} , сильно упала интенсивность полосы на 667 cm^{-1} , и наоборот, в спектре поглощения F4 в аргонной матрице отсутствуют полосы, которые наблюдаются в спектре образца в таблетке KBr, это полосы на частотах 628 , 906 , 961 , 1036 , 1490 cm^{-1} . В спектре F4 в KBr возросла интенсивность полос на частотах 849 и 1355 cm^{-1} по сравнению с его спектром в матрице Ar, уменьшилась интенсивность полос на частотах 1245 , 1264 и 1385 cm^{-1} .

Как и во всех предыдущих случаях, для лучшего описания спектра F4 в KBr был выполнен *ab initio* расчет структуры и колебаний водородно-связанного димера. Оказалось, что для F4 энергетически оптимальной является планарная структура, причем энергия взаимодействия этого димера превосходит энергию неплоских димеров F2 и F3 и сравнима с энергией наиболее энергетически стабильного неплоского димера F1 (табл. 1). Для димера F4 были определены спектральные положения колебаний и их интенсивности (табл. 5).

Для расчетных спектров мономера и водородно-связанного димера F4, как и для остальных исследуемых соединений, следует отметить характерные изменения в колебаниях NH-группы, проявляющиеся в смещении частот по сравнению со спектром мономера для донора и акцептора протона. Так, рассчитанное для мономера внеплоскостное колебание этой группы на частоте 419 cm^{-1} в спектре димера представлено двумя колебаниями на частотах 803 (донор протона) и 444 cm^{-1} (акцептор протона); комбинация торсионных колебаний кольца и внеплоскостного колебания NH-группы в спектре мономера на частоте 662 cm^{-1} в спектре димера имеет колебания на 627 (донор) и 665 cm^{-1} (акцептор); деформационное колебание мономера на 966 cm^{-1} в спектре димера соответствует полосам на 964 (донор) и 981 cm^{-1} (акцептор). Характерной для данного соединения линии на частоте 989 cm^{-1} , обусловленной суммой валентного и деформационного колебаний триазольного кольца, в спектре димера соответствуют линии на 1038 (донор) и 1042 cm^{-1} (акцептор). Комбинация деформационного колебания NH-группы и валентного колебания кольца D располагается в спектре мономера на частоте 1312 cm^{-1} , а в расчетном спектре димера ему можно соотнести линии на частотах 1329 (донор) и 1320 cm^{-1} (акцептор). Комбинация деформационных колебаний CH- и NH-групп в спектре мономера проявляется линией на частоте 1394 cm^{-1} , в расчетном спектре димера ей соответствуют колебания на частотах 1410 (донор) и 1394 cm^{-1} (акцептор); для этой же комбинации колебаний в спектре мономера наблюдается линия на

Таблица 5. Положение пиков (см⁻¹), наблюдаемых в ИК спектрах F4, находящихся в низкотемпературной аргоновой и КВг матрицах; рассчитанные частоты колебаний мономера (B3LYP), оптимизированных водородно-связанного (B3LYP) и стэкинг-димеров (M05-2X), отнесение наблюдаемых полос с типом колебаний. Серым фоном отмечены вклады в интенсивность полос некоторых характерных колебаний

Ar матрица	Мономер, расчет	Отнесение	КВг	H-димер, расчет	C-димер расчет
406(s)	406(m)	$\gamma_C[23], \gamma_{CH}[16], \gamma_B[14], \gamma_A[13]$		409(m)	405(m)
428(s)(+7)	419(s)	$\gamma_DNH[44], \gamma_C[15], \gamma_D[13], \gamma_{CH}[11]$ $\delta_C[28], \delta_B[21], \delta_A[12]$	крыло	444(s) 484(w)	458 (s) 476(w)
507(w)	488(w)	$\gamma_B[27], \gamma_C[21], \gamma_{CH}[18]$	492(w)	491(w)	498(m)
534(w)	534(w)	$\delta_A[26], \delta_{ACH}[17], \delta_B[16], \delta_C[11]$	533(w)	533(w)	525(w)
564(s)(-3)	563(m)	$\delta_A[20], \delta_C[20], \delta_{ACH}[13], \delta_B[12]$	566(m)	564(m)	555(m)
611(w)	610(w)	$\delta_B[27], \delta_A[22], \delta_{ACH}[17], \delta_C[13]$ $\gamma_D[30], \gamma_C[24], \gamma_DNH[16], \gamma_{CH}[15]$	628(w)	627(w)	600(w) 673(m)
656(m)		соответствие не найдено			
663(m)		CO ₂			
667(s)	662(m)	$\gamma_B[30], \gamma_C[24], \gamma_DNH[16], \gamma_{CH}[15]$		665(m)	674(s)
725(w)(+8)	721(w)	$\nu_B[18], \delta_C[12], \delta_A[11], \delta_B[11], \nu_A[11]$ $\gamma_C[23], \gamma_B[16], \gamma_{CH}[15], \gamma_A[14], \gamma_D[13]$ $\gamma_C[26], \gamma_{CH}[19], \gamma_D[15],$	723(w) 730(m) 737(w)	722(m) 729(w) 736(vw)	728(w) 729(w) 735(w)
757(s)(+1)/760(s)	760(s)	$\gamma_{ACH}[72]$	754(s)	759(s)	758(s)
767(m)	764(w)	$\nu_C[17], \nu_A[14], \delta_C[11], \nu_D[9]$ $\gamma_DNH[44], \gamma_C[15], \gamma_D[13], \gamma_{CH}[11]$	767(m) 801(w)	765(m) 803(s)	766(m) 464(s)
816(m)(+13)	811(w)	$\delta_C[27], \delta_B[17], \delta_D[13], \delta_{CH}[9]$	825(m)	815(m)	809(w)
846(m)(0)	843(m)	$\delta_C[51], \delta_C[19], \delta_B[12]$	849(s)	847(m)	854(m)
866(w)	862(w)	$\gamma_{ACH}[64], \gamma_B[18]$ $\delta_{CH}[17], \nu_C[12], \delta_C[12]$	860(w) 891(s)	861(w) 880(s)	860(m) 877(m)
880(s)(+2)	878(s)	$\gamma_{CH}[55], \gamma_C[19]$	906(m)	905(m)	885(m)
920(w)(-5)	909(w)	$\delta_A[31], \delta_{ACH}[24], \delta_B[16]$ $\delta_D[32], \delta_DNH[15], \nu_C[10], \nu_D[9]$	920(m) 961(s)	910(w) 964(s)	900(w) 976(m)
972(s)/978(w)	966(m)	$\delta_D[32], \delta_DNH[15], \nu_C[10], \nu_D[9]$ $\gamma_{ACH}[82]$	970(s) 986(w)	981(w) 986(w)	977(w) 993(w)
987(w)/992(m)	989(s)	$\nu_D[34], \delta_D[21], \delta_DNH[15]$ $\nu_D[34], \delta_D[21], \delta_DNH[15]$	1036(s) крыло	1038(s) 1042(m)	1057(s) 1058(w)
1080(m)		соответствие не найдено			
1117(m)/1120(m)	1132(m)	$\delta_{ACH}[40], \delta_A[11], \nu_A[10]$	1124(m)	1131(m)	1127(w)
1134(w)(0)	1139(m)	$\delta_{ACH}[27], \delta_{CH}[13], \nu_B[13], \nu_D[10]$	1144(w)	1141(m)	1121(m)
1179(w)(+13)	1184(w)	$\delta_{CH}[29], \delta_{ACH}[13], \nu_D[9]$	1188(w)	1183(w)	1176(w)
1214(m)(+5)	1202(vw)	$\delta_{ACH}[22], \delta_{CH}[14], \nu_D[9]$		1207(w)	1206(w)
1223(m)/1226(m)		$\delta_{ACH}[22], \delta_{CH}[19], \delta_C[9], \delta_B[9], \nu_D[8]$	1223(m)	1232(w)	1226(m)
1249(m)/1251(m)	1247(m)	$\delta_{ACH}[22], \nu_B[16], \nu_C[11], \nu_A[11]$	1245(w)	1247(m)	1233(w)
1262(m)	1276(m)	$\delta_B[17], \delta_C[15], \delta_{ACH}[12]$	1264(w)/1283(w)	1276(m)	1290(m)
1298(w)(+5)	1306(w)	$\delta_{ACH}[21], \nu_B[11], \nu_D[11], \nu_C[10], \nu_A[10]$	1300(m)	1306(w)	1319(w)
1306(m)(+2)	1312(s)	$\delta_DNH[15], \nu_D[14], \delta_{ACH}[13]$ $\delta_DNH[15], \nu_D[14], \delta_{ACH}[13]$	1307(m) крыло	1320(s) 1329(m)	1339(s)
1353(m)(0)	1347(m)	$\nu_B[17], \delta_{CH}[16], \delta_{ACH}[13], \nu_C[10]$	1355(s)	1347(m)	1366(w)
1376(w)	1368(w)	$\delta_{ACH}[38], \delta_D[8], \nu_C[8]$ $\delta_{ACH}[18], \nu_C[13], \delta_DNH[11], \nu_D[10]$	1364(w) 1385(w)	1367(m) 1394(w)	1377(m) 1414(w)
1384(s)(-3)/1390(m)	1394(m)	$\delta_{ACH}[18], \nu_C[13], \delta_DNH[11], \nu_D[10]$	1399(w)	1410(m)	1415(m)
1408(m)(-9)	1419(w)	$\nu_A[20], \nu_B[16], \delta_B[15], \delta_{ACH}[9]$	1406(m)	1421(m)	1450(m)
1434(m)(+3)/1437(m)	1448(m)	$\delta_{ACH}[27], \delta_{CH}[11], \delta_DNH[11]$ $\delta_{ACH}[27], \delta_{CH}[11], \delta_DNH[11]$	1423(s) 1456(w)	1449(m) 1464(vw)	1479(w) 1480(m)
1459(m)(-1)	1477(w)	$\delta_{ACH}[28], \delta_{CH}[12], \nu_A[11], \nu_C[9]$ $\delta_{ACH}[18], \delta_B[12], \nu_A[10], \nu_C[9]$	1470(w) 1490(w)	1478(w) 1494(w)	1496(m) 1514(w)
1506(m)(-5)	1495(w)	$\delta_{ACH}[18], \delta_B[12], \nu_A[10], \nu_C[9]$		1514(w)	1515(w)
1528(m)(+1)	1541(m)	$\delta_{ACH}[26], \nu_A[23], \delta_A[13], \nu_B[10]$	1529(s)	1540(m)	1565(m)
1533(w)/1535(w)	1546(m)	$\nu_B[26], \delta_A[14], \delta_{ACH}[12]$			
1608(w)	1585(vw)	$\nu_C[19], \delta_C[16], \delta_B[12], \delta_D[9]$	1611(m)	1583(vw)	1617(w)
1623(m)(-1)	1629(m)	$\delta_{ACH}[30], \nu_A[19]$ $\nu_C[17], \delta_{ACH}[14], \delta_{CH}[13], \nu_A[10]$	1637(m)	1629(m)	1656(m) 1689(m)

1448 cm^{-1} , в спектре димера определены колебания на частотах 1464 (донор) и 1449 cm^{-1} (акцептор).

5. Заключение

С помощью низкотемпературной ИК спектроскопии и квантово-механической теории изучено влияние боковых заместителей на колебательную структуру имидазофеназина и его трех производных в аргоновой матрице. Наблюдается хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными ИК спектрами мономеров F1–F4. Выполнено соотнесение спектральных полос соединений F1–F4 с типом колебаний, в колебательных спектрах преобладают деформационные колебания. В спектре каждого хромофора содержатся полосы, присущие как имидазофеназину, так и характерные для конкретного соединения. Показано, что наиболее значительные трансформации в ИК спектрах F2–F4 относительно спектра F1 наблюдаются для соединения F4 и связаны с заменой углерода на атом азота в имидазольном кольце. Среди спектров изученных производных F1 ИК спектр F2 имеет наибольшее сходство со спектром исходного соединения. Это можно объяснить тем, что присоединение к имидазольному кольцу боковой CH_3 -группы не приводит к сильному изменению колебательной и электронной структуры F1. ИК спектр поглощения F3 отличается от спектра F1 более значительно, чем спектр F2. В результате замены группы атомов CH_3 на CF_3 интенсивность полос в диапазоне 1100–1300 cm^{-1} в спектре F3 значительно возрастает, поскольку именно в этом диапазоне колебания, характерные для CF_3 группы, проявляют высокую активность.

Выполнены расчеты структур и энергий связи водородно-связанных димеров для всех исследуемых хромофоров и стэкинг-димеров для F1 и F4. Расчеты показали, что наибольшую энергию среди водородно-связанных димеров имеют неплоские структуры для соединений F1–F3 и плоская структура для F4.

ИК спектр F1–F4 в КВг таблетках отличается от спектра мономера: происходит уширение полос, появляются новые полосы или асимметричные крылья, отмечается смещение некоторых полос в спектре. Эти отличия связаны с тем обстоятельством, что в КВг хромофоры находятся в кристаллической форме. ИК спектры F1–F4 в КВг таблетках лучше описываются расчетным спектром водородно-связанного димера или его комбинацией со стэкинг-димером, чем спектром мономера.

Авторы благодарят В.Л. Макитрука (ИМБГ НАН Украины, Киев) за любезно предоставленные соединения F1–F4 и А.Ю. Иванова (ФТИНТ НАН Украины, Харьков) за полезные дискуссии.

1. J.B. Laursen and J. Nielsen, *Chem. Rev.* **104**, 1663 (2004).
2. J.R. Kerr, *Infect. Dis. Rev.* **2**, 184 (2000).
3. J.M. Turner and A.J. Messenger, *Adv. Microb. Physiol.* **27**, 211 (1986).
4. M.E. Hernandez, A. Kappler, and D.K. Newman, *Appl. Environ. Microbiol.* **70**, 921 (2004).
5. W. Wang, P. Preville, N. Morin, S. Mounir, W. Cai, and M.A. Siddiqui, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **10**, 1151 (2000).
6. W. Blankenfeldt, A.P. Kuzin, T. Skarina, Y. Korniyenko, L. Tong, P. Bayer, P. Janning, L.S. Thomashow, and D.V. Mavrodi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **101**, 16431 (2004).
7. G.M. Cragg, D.J. Newman, and K.M. Snader, *J. Nat. Prod.* **60**, 52 (1997).
8. V.L. Makitruk, S.N. Yarmoluk, A.S. Shalamay, and I.V. Alexeeva, *Nucl. Acids Res. Symp. Ser.* **24**, 244 (1991).
9. O.A. Ryazanova, V.N. Zozulya, I.M. Voloshin, V.A. Karachevtsev, V.L. Makitruk, and S.G. Stepanian, *Spectrochim. Acta, A Mol. Biomol. Spectrosc.* **60**, 2005 (2004).
10. O.A. Ryazanova, V.N. Zozulya, I.M. Voloshin, V.A. Karachevtsev, and V.L. Makitruk, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **66**, 849 (2006).
11. V. Zozulya, Y. Blagoi, I. Dubey, D. Fedoryak, V. Makitruk, O. Ryazanova, and A. Shcherbakova, *Biopolym. Biospectrosc.* **72**, 264 (2003).
12. V. Zozulya, Yu. Blagoi, G. Lober, I. Voloshin, S. Winter, V. Makitruk, and A. Shalamay, *Biophys. Chem.* **65**, 55 (1997).
13. V. Zozulya, A. Shcherbakova, and I. Dubey, *J. Fluoresc.* **10**, 49 (2000).
14. V.A. Karachevtsev, E.S. Zarudnev, A.Yu. Glamazda, A.M. Plokhotnichenko, V.N. Zozulya, S.G. Stepanian, and L. Adamowicz, *Vibrational Spectroscopy* **47**, 71 (2008).
15. E.D. Radchenko, G.G. Sheina, N.A. Smorygo, and Yu.P. Blagoi, *J. Mol. Struct.* **116**, 386 (1984).
16. А.Н. Плохотниченко, Е.Д. Радченко, Ю.П. Благой, В.А. Карачевцев, *ФНТ* **27**, 901 (2001) [*J. Low Temp. Phys.* **27**, 857 (2001)].
17. A.D. Becke, *Phys. Rev.* **B38**, 3098 (1988).
18. C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, *Phys. Rev* **B37**, 785 (1988).
19. S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
20. Y. Zhao, N.E. Schultz, and D.G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2**, 364 (2006).
21. S.G. Stepanian, M.V. Karachevtsev, A.Yu. Glamazda, V.A. Karachevtsev, and L. Adamowicz, *Chem. Phys. Lett.* **459**, 153 (2008).
22. A.P. Scott and L. Radom, *J. Phys. Chem.* **100**, 16502 (1996).
23. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross,

V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, *Gaussian 03*, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).

24. A. Schriver, L. Schriver-Mazzuoli, and A.A. Vigasin, *Vibrational Spectrosc.* **23**, 83 (2000).
25. M.J. Irvine, J.G. Mathieson, and A.D.E. Pullin, *Aust. J. Chem.* **35**, 1971 (1982).
26. H.H. Guenthard, and T.-K. Ha, R. Gunde, *J. Mol. Structure* **217**, 143 (1990).
27. W. Jankowski and M. Gdaniec, *Acta Cryst.* **58**, 181 (2002).
28. K. Wozniak, B. Kariuki, and W. Jones, *Acta Crystallogr., Sect. C* **47**, 1113 (1991).
29. G.R. Desiraju and A. Gavezzotti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **10**, 921 (1989).
30. G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, J. Walley & Sons, England (2004).
31. A.V. Cherevatova, T.D. Kolomiitsova, D.N. Shchepkin, K.G. Tokhadze, Z. Mielke, S. Coussan, and P. Roubin, *J. Mol. Spectrosc.* **238** 64 (2006).
32. М.П. Лисица, А.М. Яремко, *Резонанс Ферми*, Наукова думка, Киев (1984).

IR spectroscopy and *ab initio* calculations of imidazophenazine and its derivatives in argon low-temperature matrix

E.S. Zarudnev, V.A. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko, S.G. Stepanian, and L. Adamovicz

The absorption spectra (400–1700 cm^{-1} range) of chromophores — imidazo-[4,5-*d*]-phenazine (F1) and its derivatives — 2-methylimidazo-[4,5-*d*]-phenazine (F2), 2-fluorodimethylimidazo-[4,5-*d*]-phenazine (F3) and 1,2,3-triazolo-[4,5-*d*]-phenazine (F4) in the low temperature argon matrix (10 K) were obtained and studied by the IR spectroscopy for the first time. The spectra of these compounds were analyzed using the frequencies and the intensities of the harmonic vibrations calculated by the quantum-mechanical method DFT (B3LYP/6-31++G** and M05-2X/6-31++G**). Good correlation is observed between the experimental and calculated IR spectra of F1–F4. The spectra under study contain some bands, which are common for all compounds, and those that are characteristic of the specific compound. The most significant transformations in the spectra of F2–F4 as compared to that of F1 were observed for F4. These are responsible for by the substitution of nitrogen atom for carbon in the imidazole ring. The spectra of isolated molecules are compared with those of polycrystalline samples in the KBr pellets. Structures, interaction energies, harmonic frequencies and their intensities were calculated for hydrogen-bound and stacking dimers of these compounds. The IR spectra of F1–F4 in the KBr pellets are well described by the calculated dimer spectra.

PACS: 33.20.Ea Infrared spectra;
31.15.Ar Ab initio calculations;
82.30.Nr Association, addition, insertion, cluster formation.

Keywords: low-temperature matrix isolation, low-temperature IR spectroscopy, DFT calculation, H-bonding dimer, stacking dimer.