YIK 547.796.1 + 541.49

ВИТАЛИЙ Э. МАТУЛИС, Е. Г. РАГОЙЖА, А. В. ЗУРАЕВ, О. А. ИВАШКЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ПОЛИ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛАТА МЕДИ(II) И ПРОДУКТА ЕГО ТЕРМОЛИЗА МЕТОДАМИ *DFT* И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Методами теории функционала плотности (density functional theory, DFT) и ИКспектроскопии исследовано строение поли-5-винилтетразолата меди(II) и продукта его термолиза. На основании анализа рассчитанного распределения молекулярного электростатического потенциала (МЭСП), а также сопоставления рассчитанного для модельных структур и экспериментального ИК-спектров установлены преимущественные способы координации ионов меди и тетразольных лигандов в поли-5-винилтетразолате меди(II). Показано, что наилучшее согласие между расчетными и экспериментальными данными наблюдается для модельной структуры с трехкоординированными ионами меди, включающей тетразольные циклы, координирующие два иона Cu^{2+} через атомы N(1) и N(3), и циклы, координирующие один ион меди через атом азота N(2). На основании анализа экспериментального ИК-спектра продукта термолиза и с учетом возможности расщепления связей в условиях термолиза были предложены семь структур возможных продуктов, рассчитаны их ИК-спектры и результаты расчетов сопоставлены с экспериментом. Показано, что основным продуктом термолиза является полицианоацетилен.

The structure of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate and the product of its thermolysis has been studied in terms of density functional theory (*DFT*) and IR-spectroscopy. The possible ways of copper(II) ions coordination with tetrazole ligands were established by means of analysis of the calculated MESP distribution and the comparison of calculated for model structures and experimental IR-spectra. It has been shown that the best agreement between the calculated and experimental data observed for the model with three-coordinated copper which includes both tetrazole rings coordinating two copper(II) ions through N(1) and N(3) and tetrazole rings coordinating one copper(II) ion through N(2). Based on analysis of the experimental IR-spectrum of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate thermolysis product and taking into account tendencies of bonds cleavage under thermolysis conditions the structures of seven possible products have been proposed, their IR-spectra have been calculated and the results of the calculations have been compared with the experiment. It has been shown that the main product of thermolysis is polycyanoacetylene.

Kлючевые слова: теория функционала плотности; ИК-спектроскопия; поли-5-винилтетразол; термолиз; поли-5-винилтетразолат меди(II).

Keywords: density functional theory; IR-spectroscopy; poly-5-vinyltetrazole; thermolysis; copper(II) poly-5-vinyltetrazolate.

Поли-5-винилтетразолаты переходных металлов представляют интерес как компоненты пиротехнических составов, ракетного топлива и др. [1, 2]. Недавно нами также обнаружено, что продукт термолиза поли-5-винилтетразолата меди(II) — эффективный катализатор ряда химических реакций [3, 4]. Однако отсутствие информации о строении этой соли и составе продуктов ее термолиза делает невозможным изучение как механизма термического разложения поли-5-винилтетразолата меди(II), так и механизма каталитического действия продуктов его термолиза. В связи с этим цель данной работы — исследование строения поли-5-винилтетразолата меди(II) и продуктов его термолиза методами квантовой химии и ИК-спектроскопии. ИК-спектроскопия была выбрана как единственно возможный экспериментальный метод исследования строения, так как исходная соль и продукт ее термолиза являются аморфными.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

Все расчеты проводили в рамках теории *DFT* с использованием гибридного функционала ВЗLYР [5]. Поскольку исходная соль является полимерной, для расчета ее ИК-спектра выбирали модельные структуры, включающие одно мономерное звено, терминированное с обеих сторон атомами иода. Для оптимизации геометрических параметров и расчета ИК-спектров модельных структур исходной соли использовали базисный набор 6-31G(d) [6] для атомов H, C, N и базисный набор SDD для атомов Cu [7] и I [8]. Для проверки применимости данной теоретической модели нами был проведен расчет ИКспектра соответствующей модельной структуры поли-5-винилтетразола и результаты расчета сопоставлены с экспериментальными данными. Показано, что рассчитанный методом B3LYP/6-31G(d) ИК-спектр хорошо согласуется с экспериментальным в области до 1600 см⁻¹, в то время как рассчитанные значения остальных колебательных частот оказываются несколько завышенными. Применение трехкратнорасщепленного базисного набора с диффузными функциями 6-311 + G(d, p) [9] позволяет лишь незначительно улучшить согласие расчетных и экспериментальных данных в области частот более 1600 см⁻¹. Учитывая меньший размер модельных структур продуктов термолиза, при оптимизации их геометрических параметров и расчетах ИК-спектров применяли базисный набор 6-311+G(d,p). Все расчеты проводили с использованием пакета программ Gaussian 09 [10].

ПОЛИ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛАТ МЕДИ(II)

Для исследования возможных способов координации ионов меди с тетразольным циклом были проведены расчет и анализ распределения МЭСП для структуры, моделирующей поли-5-винилтетразолат-анион. Полученные результаты показывают, что область наиболее отрицательных значений МЭСП лежит в плоскости тетразольного кольца вблизи атомов N(1), N(2) и N(3) (рис. 1).

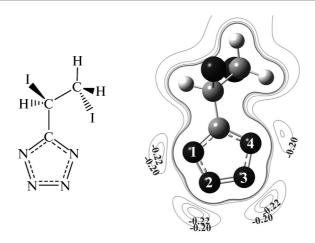


Рис. 1. Распределение МЭСП в модельной структуре поли-5-винилтетразолат-аниона

Таким образом, при образовании соли ионы Cu²⁺ должны взаимодействовать с указанными атомами азота. Принимая во внимание большое количество возможных структур исходной соли, в то время как из экспериментальных результатов имеются только данные инфракрасной спектроскопии, установить реально существующую структуру соли на основании квантово-химического расчета практически невозможно. По этой причине целью данного исследования являлось установление способа координации ионов меди с тетразольным циклом. Поэтому нами были проведены расчеты ИК-спектров ряда модельных структур, начиная со структур, содержащих один ион меди и два тетразольных лиганда, и заканчивая моделями, включающими четыре иона меди и пять тетразольных лигандов. Ввиду большого размера лиганда нами рассматривались лишь модели, включающие трехкоординированные ионы меди. Для предотвращения возможности взаимодействия между атомами азота тетразольных циклов и атомами водорода полимерной цепи, приводящего к появлению маловероятных конформаций, расчеты модельных структур исходной соли проводили для случая ее растворения в полярной апротонной среде. В качестве растворителя был выбран диметилсульфоксид, а эффект растворителя учитывали в рамках модели РСМ [11]. Показано, что наилучшее согласие между расчетными и экспериментальными данными наблюдается для модельной структуры, включающей тетразольные циклы, координирующие два иона меди через атомы N(1) и N(3), и циклы, координирующие один ион меди через атом азота N(2) (рис. 2).

На рис. 3 рассчитанный для указанной модельной структуры ИК-спектр сопоставлен с экспериментальным ИК-спектром поли-5-винилтетразолата меди(II). Символами I и II на данном рисунке обозначены пики, соответствующие колебаниям тетразольных лигандов, координирующих один и два иона меди соответственно. Как видно из рис. 3, рассчитанный спектр достаточно

Рис. 2. Модельная структура поли-5-винилтетразолата меди(II)

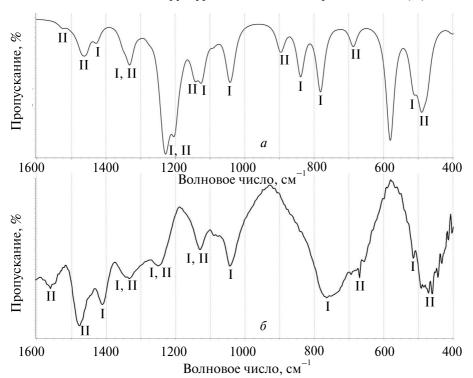


Рис. 3. Сравнение рассчитанного для модельной структуры (*a*) и экспериментального (б) ИК-спектров поли-5-винилтетразолата меди(Π)

хорошо согласуется с экспериментальным (если не принимать во внимание отсутствие в экспериментальном спектре полосы поглощения при $580~{\rm cm}^{-1}$). При этом, чтобы расчет описывал все пики экспериментального спектра, модельная структура должна содержать как тетразольные циклы, координирующие два иона меди(II), так и циклы, координирующие один ион.

ПРОДУКТЫ ТЕРМОЛИЗА

Второй частью нашего исследования было изучение строения продукта термолиза поли-5-винилтетразолата меди(II). Данный продукт представляет собой черное аморфное вещество, что не позволяет напрямую определить его структуру. Таким образом, исследование структуры проводили на основании анализа экспериментального ИК-спектра и сопоставления его с рассчитанными спектрами предполагаемых структур. На первом этапе был проведен анализ частот в экспериментальном ИК-спектре.

Согласно данным по характеристическим колебательным частотам можно утверждать, что продукт термолиза содержит цианогруппы, так как никакие другие фрагменты, которые могли бы образоваться из исходного поли-5-винилтетразола, не могут поглощать в спектральном диапазоне 2200—2400 см⁻¹. Имеющаяся в экспериментальном ИК-спектре полоса поглощения при 1596 см⁻¹ указывает на наличие в структуре продуктов термолиза связей С=С. Этот вывод также подтверждается наличием в ИК-спектре пика при 807 см⁻¹ (типично для внеплоскостных колебаний С—Н у тризамещенных двойных связей). Наконец, пики при 1382 и 3371 см⁻¹ типичны для колебаний связей С—N и N—H соответственно.

С учетом проведенного анализа, а также в предположении возможности расщепления химических связей в условиях термолиза были предложены структуры семи возможных продуктов (рис. 4) и рассчитанные для них ИК-спектры сопоставлены с экспериментальным ИК-спектром продукта термолиза.

Рис. 4. Предложенные структуры продуктов термолиза

Так как в продуктах 1, 6 и 7 имеется система сопряжения кратных связей, то ограничиваться при расчете ИК-спектра только одним мономерным звеном некорректно. В связи с этим для указанных продуктов были рассчитаны ИК-спектры модельных структур, включающих от 2 до 6 мономерных звеньев. Для структуры 1 (полицианоацетилен) были рассмотрены как иис-, так и транс-конфигурации двойной связи. Согласно результатам расчетов цисизомер, представленный на рис. 4, является более устойчивым. Анализ результатов проведенных расчетов свидетельствует, что при количестве мономерных звеньев в модельной структуре 4 и более, рассчитанное положение пиков в ИК-спектре практически не изменяется. Исключение – структура 1. Проведенные для данной структуры расчеты показали, что, начиная с гексамера, структура олигомера становится непланарной. Кроме того, в спектре тетрамера имеется интенсивный пик при ~ 1000 см $^{-1}$, соответствующий деформационным колебаниям терминальных протонов. Очевидно, что вклад этих протонов в ИК-спектр и, следовательно, относительная интенсивность данного пика должны уменьшаться с ростом числа мономерных звеньев и в полимере его относительная интенсивность должна быть пренебрежимо мала. Чтобы проверить данное утверждение, были рассчитаны ИК-спектры для моделей, включающих от 8 до 16 мономерных звеньев. Анализ результатов проведенных расчетов показал, что относительная интенсивность пика при $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ быстро уменьшается с увеличением числа мономерных звеньев в модельной структуре, в то время как положение и относительная интенсивность остальных пиков практически не изменяется.

Для всех структур, представленных на рис. 4, были рассчитаны значения колебательных частот (см. таблицу) и ИК-спектры сопоставлены с экспериментальным ИК-спектром продукта термолиза. Показано, что наилучшее согласие расчетного и экспериментального спектров наблюдается для структуры 1. На рис. 5 ИК-спектр, рассчитанный для модельной структуры 1, содержащей 8 мономерных звеньев, сопоставлен с экспериментальным ИК-спектром продукта термолиза, а в таблице представлены расчетные и экспериментальные значения колебательных частот. Если принять во внимание, что в полимерной структуре относительная интенсивность пика при ~ 1000 см $^{-1}$ будет пренебрежимо мала, то рассчитанные для структуры 1 волновые числа всех пиков хорошо согласуются с экспериментальными данными (см. рис. 5 и таблицу). Таким образом, структура 1 однозначно является компонентом продукта термолиза. Следует отметить, что черный цвет продукта термолиза указывает на наличие большой системы сопряжения, которая имеется в структуре 1. Присутствие среди продуктов термолиза других структур, в частности 6, также допустимо, так как, согласно проведенным расчетам, пики от данной структуры могут скрываться пиками от структуры 1.

Сравнение рассчитанных значений колебательных частот для предложенных структур продукта термолиза с экспериментальными значениями

Расчетные значения частот, см ⁻¹							Эксперимен-
1 (окта- мер)	2	3	4	5	6 (тетра- мер)	7 (тетра- мер)	тальные значе- ния частот, см ⁻¹
640	634	_	_	_	_	_	631
810	824	829	834	828	789	_	807
916	906	_	963	_	933	_	880
1390	1410	1465	1400	1386	1216	1230	1382
			и 1460	и 1465	и 1453	и 1350	
1596	1625	1602	1602	1586	1554	1604	1596
		и 1625	и 1635	и 1644	и 1627		
2332		_	_	2356	_	_	2219 и 2356
3212	3515	3612	3615	3605 и	3164 и	3060	3215 и 3372
				3618	3195		

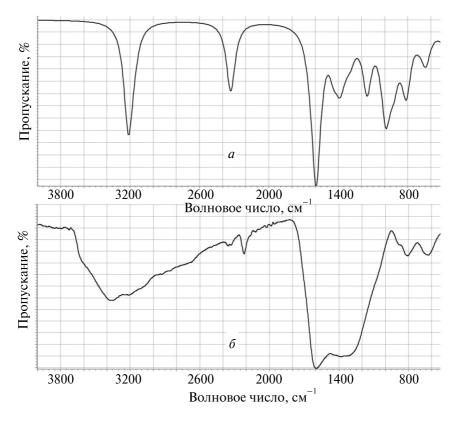


Рис. 5. Сравнение рассчитанного (а) для модели структуры 1, включающей 8 мономерных звеньев, и экспериментального (б) ИК-спектров продукта термолиза

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами DFT и ИК-спектроскопии исследована структура поли-5-винилтетразолата меди(II) и продукта его термолиза. Анализ результатов расчета распределения МЭСП свидетельствует, что целесообразно исследование модельных структур поли-5-винилтетразолата меди(II), в которых тетразольный лиганд взаимодействует с одним или двумя ионами меди(II) через атомы азота N(1), N(2) или N(3), вблизи которых расположены наиболее отрицательные области МЭСП. Показано, что наилучшее согласие между расчетным и экспериментальным спектрами наблюдается для модели с трехкоординированной медью, которая включает как лиганды, координирующие два иона меди(II) через N(1) и N(3), так и лиганды, координирующие один ион меди(II) через N(2).

На основании анализа экспериментального ИК-спектра продукта термолиза поли-5-винилтетразолата меди(II), а также учета возможного расщепления химических связей в условиях термолиза предложены структуры семи возможных продуктов. Для надежного установления их состава проведены расчеты ИК-спектров всех предполагаемых продуктов и полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными. Определено, что основным продуктом термолиза является полицианоацетилен, однако присутствие в составе продукта термолиза и других веществ, в частности 6, также возможно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

- 1. *Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А.* Тетразолсодержащие полимеры: синтез и свойства // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2013. Т. 1. С. 3–28.
- 2. Levchik S. V., Bolvanovich E. E., Lesnikovich A. I. [et al.]. Thermal Decomposition of Tetrazole-Containing Polymers. 1. Poly-5-vinyltetrazole Thermolysis // Thermochimica Acta. 1990. Vol. 168. P. 211–221.
- 3. Zuraev A. V., Grigoriev Y. V., Budevich V. A., Ivashkevich O. A. Copper-polymer nanocomposite: an efficient catalyst for green Huisgen click // Tetrahedron Lett. 2018. Vol. 59. P. 1583—1586.
- 4. *Zuraev A. V., Grigoriev Y. V., Lyakhov A. S.* [et al.]. Copper-Polymer Nanocomposite Catalyst for Synthesis of 1,4-Diphenylbutadiyne-1,3 // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. Vol. 643. P. 1215–1219.
- 5. *Becke A. D.* Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. P. 5648–5652.
- 6. Francl M. M., Pietro W. J., Hehre W. J. [et al.]. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 23. A polarization-type basis set for 2nd-row elements // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 77. P. 3654–3665.
- 7. *Dolg M., Wedig U., Stoll H., Preuss H.* Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the first row transition elements // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 86. P. 866–872.

- 8. *Igel-Mann G., Stoll H., Preuss H.* Pseudopotentials for main group elements (IIIA through VIIA) // Mol. Phys. 1988. Vol. 65. P. 1321–1328.
- 9. McLean A. D., Chandler G. S. Contracted Gaussian-basis sets for molecular calculations. 1. 2nd row atoms, Z = 11-18 // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72. P. 5639–5648.
- 10. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. [et al.]. Gaussian 09, revision D01, 2012; Gaussian, Inc.:Wallingford, CT, 2009. See also http://www.gaussian.com.
- 11. *Scalmani G., Frisch M. J.* A continuous surface charge formalism for the polarizable continuum model of solvation // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 132. P. 114110–114115.

Поступила в редакцию 25.06.2018