

УДК 544.15:544.122.2

ВАДИМ Э. МАТУЛИС, О.А. ИВАШКЕВИЧ, А.А. КОНОНЕНКО

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА *цис-транс*-ИЗОМЕРИЗАЦИИ БИС(1-МЕТИЛТЕТРАЗОЛ-5-ИЛ)ДИАЗЕНА

Electronic excitation energies and isomerization mechanism of bis(1-methyltetrazol-5-yl)diazene have been investigated by means of quantum-chemical DFT calculations. The TDDFT calculated singlet vertical excitation energies of trans isomer of bis(1-methyltetrazol-5-yl)diazene are fairly close to the experimental values. The two-dimensional potential energy surfaces for the ground- (S_0) and first excited (S_1) states have been obtained in order to investigate isomerization pathways. In the ground state the inversion pathway was found to be preferred (the calculated cis to trans barrier height is 124 kJ/mol). A conical intersection between the S_0 and S_1 states was found along the rotation pathway. So, in contrast to ground state, after $n \rightarrow \pi^*$ excitation the rotation mechanism dominates.

Сочетание интересных оптических и электронных свойств ароматических азосоединений с их высокой химической устойчивостью и хорошей растворимостью обеспечивает широкое применение данной группы соединений в различных областях. Благодаря своей способности поглощать свет в видимой области азосоединения широко востребованы в качестве красителей и пигментов [1–3]. В то же время способность как ароматических, так и гетероароматических азопроизводных к свето- и термоиндуцируемой *цис-транс*-изомеризации вызывает интерес к этим соединениям как к материалам нелинейных оптических устройств, систем записи и хранения информации, дисплеев и оптических переключателей [4–6]. Строение *цис*- и *транс*-изомеров, а также механизм изомеризации диазена и некоторых его производных, особенно азобензола, исследовались экспериментально [7–10] и путем проведения квантовохимических расчетов [11–17]. Азосоединения на основе тетразола в настоящее время малоизучены. Известно, что N-замещенные бистетразолилдиазены являются эффективными антиуалирующими компонентами галоидсеребряных фотографических составов [18]. Кроме того, благодаря высокому содержанию азота бистетразолилдиазены представляют интерес с точки зрения создания энергоемких, взрывчатых и газогенерирующих систем [19].

В данной работе выполнено квантовохимическое исследование механизма *цис-транс*-изомеризации бис(1-метилтетразол-5-ил)диазена. Для достижения поставленной цели проведены расчеты трехмерных поверхностей потенциальной энергии в основном и возбужденном $S_1(n \rightarrow \pi^*)$ состояниях.

Методика проведения расчетов

Квантовохимические расчеты проводили с использованием программного пакета Gaussian-03 [20] в рамках теории DFT (функционал B3LYP [21]). Для расчета геометрических характеристик и полных энергий применяли базисный набор 6-31G*. Ранее выполненные нами исследования показали, что рассчитанные таким образом геометрические характеристики производных тетразола хорошо согласуются с экспериментальными значениями [22–25]. Кроме того, использование функционала B3LYP позволяет правильно описывать геометрию, относительную устойчивость изомеров, параметры колебательных спектров молекул диазена [11], азобензола [12, 14, 15] и некоторых их производных. Расчет энергий возбужденных состояний проводился методом TDDFT, который ранее успешно применялся при исследовании изомеризации азобензола [14].

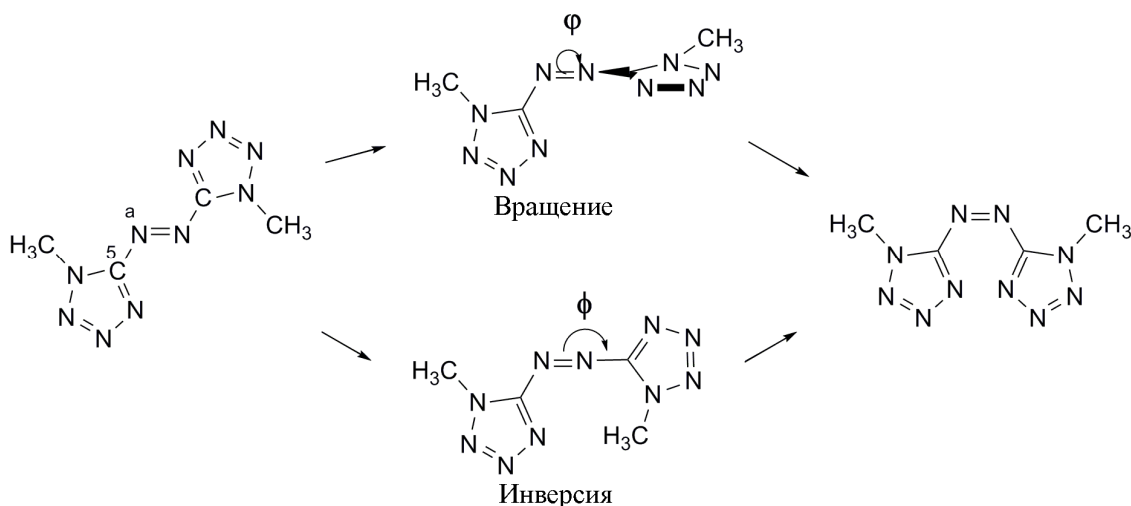


Рис. 1. Возможные механизмы изомеризации бис(1-метилтетразол-5-ил)диазена

Как и в случае азобензола, можно предположить два механизма изомеризации бис(1-метилтетразол-5-ил)диазена (рис. 1): путем поворота вокруг связи $N=N$ (вращение) и в результате изменения валентного угла $N=N-C5$ (инверсия). Для исследования возможности осуществления этих механизмов варьированием двугранного угла ϕ и валентного ϕ (см. рис. 1) были выполнены квантовохимические расчеты трехмерной поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в основном электронном состоянии. При расчетах каждой точки ППЭ углы ϕ и ϕ фиксировали и проводили оптимизацию всех остальных внутренних координат. Для возбужденного состояния поверхность потенциальной энергии строили путем расчета вертикальных энергий возбуждения для каждой точки ППЭ основного состояния.

Результаты и их обсуждение

Расчеты некоторых характеристик *цис*- и *транс*-изомеров

Некоторые характеристики *транс*- и *цис*-изомеров бис(1-метилтетразол-5-ил)диазена представлены в таблице. Следует заметить, что, кроме *цис-транс*-изомерии, обусловленной различным положением заместителей относительно связи $N=N$, в молекулах бистетразолилдiazенов в результате вращения вокруг экзоциклических связей $C5-N$ возникают стабильные *S-цис*- и *S-транс*-конформации. *S-цис-транс*-Изомерия бистетразолилдiazенов исследовалась нами ранее [27]. Было показано, что в случае *цис*-изомеров минимум на ППЭ соответствует лишь *S-транс-S-транс*-конформации молекул [27], в то время как для каждого *транс*-изомера существуют три стабильные конформации молекул (*S-транс-S-транс*-, *S-цис-S-транс*-, *S-цис-S-цис*-), характеризующиеся близкими значениями полных энергий [27]. В настоящей работе все изучаемые характеристики были рассчитаны для *S-транс-S-транс*-конформации молекул *цис*- и *транс*-бис(1-метилтетразол-5-ил)дiazенов. Согласно выполненным расчетам, *транс*-изомер существенно более устойчив, чем *цис*-изомер, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа, которые показывают, что в кристаллах молекулы бистетразолилдiazенов существуют в виде *транс*-изомеров [27].

Расчетные значения длин связей (R , Å), валентных (ϕ , °) и двугранных (ϕ , °) углов, относительных энергий (ΔE_0 , кДж/моль), вертикальных энергий возбуждения (λ , нм) молекул *транс*- и *цис*-изомеров бис(1-метилтетразол-5-ил)дiazена

Параметр	<i>транс</i> -Изомер	<i>цис</i> -Изомер
$R(N_a=N_b)$	1,263 (1,253)*	1,255
$R(C5-N_a)$	1,387 (1,398/1,401)	1,402
$\phi(C5-N_a=N_b)$	114,0 (112,3/112,5)	122,1
$\phi(N4-C5-N_a=N_b)$	0,0 (10,7/14,4)	-44,2
$\phi(C5-N_a=N_b-C5)$	180,0 (-178,0)	-14,5
ΔE_0 [27]	0,0	42,1
$\lambda, S_0 \rightarrow S_1(n \rightarrow \pi^*)$	503 (455)*	467
$\lambda, S_0 \rightarrow S_2(\pi \rightarrow \pi^*)$	310 (300)	342

Примечание. В скобках приведены: * значения геометрических параметров, определенные методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов [26]; ** экспериментальные значения λ_{max} в ацетонитриле [27].

Результаты расчетов энергий электронных переходов в молекуле *транс*-бис(1-метилтетразол-5-ил)диазена согласуются с экспериментальными данными (см. таблицу). Отнесение электронных переходов (см. таблицу) было выполнено путем визуального анализа молекулярных орбиталей, переходу между которыми соответствует наибольший коэффициент в разложении CI (рис. 2). Согласно выполненным расчетам, наименьшая энергия ($\lambda = 503$ нм для *транс*- и $\lambda = 467$ нм для *цис*-изомера) соответствует электронному переходу $n \rightarrow \pi^*$ с участием неподеленных электронных пар атомов азота азогруппы молекулы бис(1-метилтетразол-5-ил)диазена ($S_0 \rightarrow S_1$). Для *транс*-изомера в силу его плоского строения этот переход является запрещенным по симметрии и поэтому характеризуется нулевой силой осциллятора. Переходу $\pi \rightarrow \pi^*$ ($S_0 \rightarrow S_2$) характерна значительно большая интенсивность поглощения. Для *транс*-изомера расчетное значение энергии этого перехода ($\lambda = 310$ нм) хорошо согласуется с положением максимума в экспериментальном УФ-спектре ($\lambda_{\max} = 300$ нм) [27]. В отличие от азобензола в молекуле бис(1-метилтетразол-5-ил)диазена кроме электронного перехода $n \rightarrow \pi^*$ с участием неподеленных электронных пар атомов азота азогруппы наблюдаются также электронные переходы $n \rightarrow \pi^*$ -типа с участием неподеленных электронных пар атомов азота гетероциклов, которым соответствуют более высокие энергии, чем переходу $S_0 \rightarrow S_1$. Для всех переходов $n \rightarrow \pi^*$ -типа в молекуле *транс*-бис(1-метилтетразол-5-ил)диазена характерна очень малая или нулевая сила осциллятора.

ППЭ для основного состояния

В основном электронном состоянии имеется два пути изомеризации (вращение и инверсия). Отметим, что в случае инверсии при значении валентного угла $C5-N_a=N_b$, равном 180° , три атома перестают задавать плоскость, поэтому всем точкам на ППЭ (рис. 3а), для которых угол $C5-N_a=N_b$ равен 180° , соответствует одна и та же структура. Инверсионный путь характеризуется меньшим потенциальным барьером, чем вращательный (124,0 и 139,0 кДж/моль для изомеризации *цис*-изомера в *транс*-изомер). Рассчитанные барьеры имеют те же порядки, что и величины для азобензола. Например, экспериментально определенная величина потенциального барьера для превращения *цис*-азобензола в *транс*-изомер составляет 108 кДж/моль, и считается, что это превращение происходит по инверсионному пути [14].

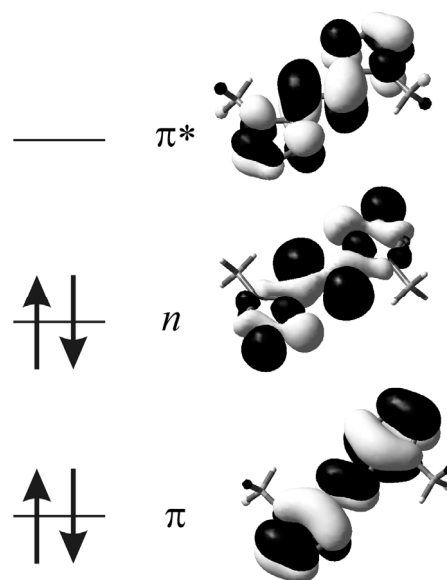


Рис. 2. Молекулярные орбитали *транс*-бис(1-метилтетразол-5-ил)диазена, участвующие в электронных переходах $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_2$

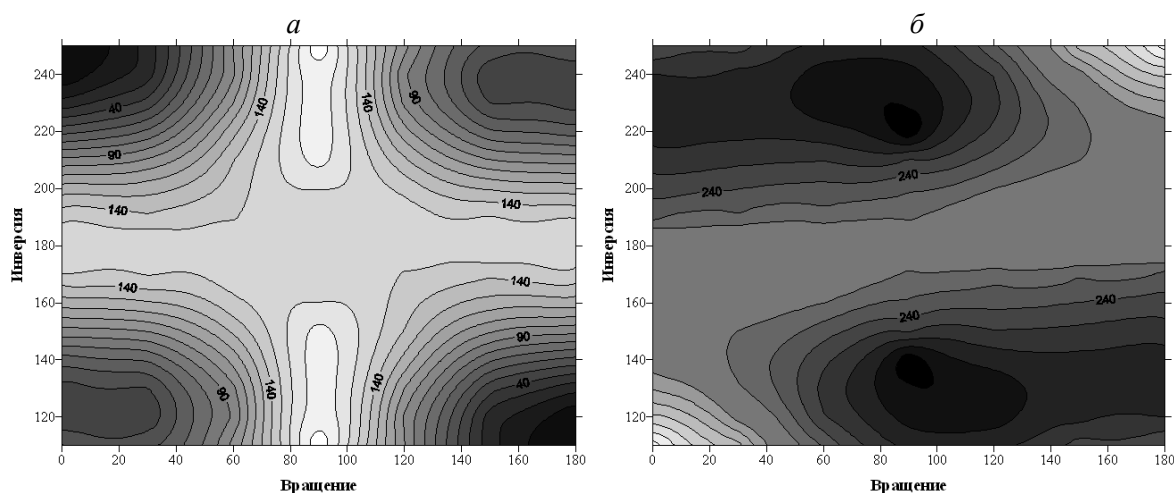


Рис. 3. Рассчитанные ППЭ для процесса изомеризации бис(1-метилтетразол-5-ил)диазена в основном электронном состоянии (а) и в возбужденном состоянии S_1 (б)

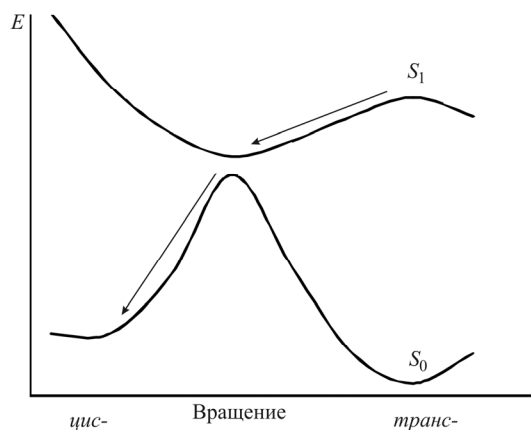


Рис. 4. Схема процесса *транс* → *цис*-изомеризации бис(1-метилтетразол-5-ил)диазена после возбуждения в состояние S_1

ППЭ для возбужденного состояния $S_1(n \rightarrow \pi^*)$

ППЭ, рассчитанная для возбужденного состояния (рис. 3 б), сходна с ППЭ, построенной для азобензола в [14, 28]. Минимум на ППЭ возбужденного состояния соответствует $\varphi \approx 90^\circ$. Точка минимума на ППЭ возбужденного состояния очень близка к «хребту» ППЭ основного состояния (рис. 4). Рис. 4 показывает наличие конического пересечения между ППЭ основного и возбужденного состояний, которому соответствуют значения валентного и двугранного углов, равные 140° и 90° . Положение пересечения примерно совпадает с таковым, найденным ранее для азобензола [14, 28]. Рассчитанная величина энергетической щели составляет всего 16 кДж/моль. Следовательно, согласно выполненным расчетам, после возбуждения в состояние S_1 изомеризация

должна проходить по следующему механизму (см. рис. 4):

- 1) после поглощения фотона геометрия молекулы постепенно изменяется по направлению к минимуму на ППЭ возбужденного состояния;
- 2) через коническое пересечение происходит переход с ППЭ возбужденного состояния на ППЭ основного;
- 3) геометрия молекулы постепенно изменяется по направлению к минимумам на ППЭ основного состояния (образуется *цис*- или *транс*-изомер).

Таким образом, рассчитанные в настоящей работе энергии электронных переходов в молекуле *транс*-бис(1-метилтетразол-5-ил)диазена хорошо согласуются с положениями максимумов в экспериментальном УФ-спектре этого соединения. Анализ рассчитанных ППЭ для основного и первого возбужденного электронных состояний позволил сделать выводы о механизме изомеризации. В основном состоянии предпочтительным является инверсионный путь (потенциальный барьер составляет 124,0 кДж/моль для изомеризации *цис*-изомера в *транс*-изомер), в то время как после возбуждения в состояние S_1 более вероятным – вращательный путь, поскольку на этом пути найдено коническое пересечение ППЭ основного и возбужденного состояний.

1. Towns A.D. // Dyes Pigments. 1999. Vol. 42. P. 3.
2. Wang M., Funabiki K., Matsui M. // Dyes Pigments. 2003. Vol. 57. P. 77.
3. Seferoglu Z., Ertan N., Hokelek T., Sahin E. // Dyes Pigments. 2008. Vol. 77. P. 614.
4. Raposo M.M.M., Sousa A.M.R.C., Fonseca A.M.C., Kirsch G. // Tetrahedron. 2005. Vol. 61. P. 8249.
5. Coelho P.J., Carvalho L.M., Fonseca A.M.C., Raposo M.M.M. // Tetrahedron Lett. 2006. Vol. 47. P. 3711.
6. Raposo M.M.M., Ferreira A.M.F.P., Belsley M., Moura J.C.V.P. // Tetrahedron. 2008. Vol. 64. P. 5878.
7. Traettenberg M., Hilmo I., Hagen K. // J. Mol. Struct. 1977. Vol. 39. P. 231.
8. Tsuji T., Takashima H., Takeuchi H. et al. // J. Phys. Chem. A. 2001. Vol. 105. P. 9347.
9. Bouwstra J. A., Schouten A., Kroon J. // Acta Cryst. 1983. Vol. C39. P. 1121.
10. Harada J., Ogawa K., Tomoda S. // Ibid. 1997. Vol. B53. P. 662.
11. Jursic B.S. // Chem. Phys. Lett. 1996. Vol. 261. P. 13.
12. Biswas N., Umapathy S.J. // Phys. Chem. A. 1997. Vol. 101. P. 5555.
13. Kurita N., Tanaka S., Itoh S. // J. Phys. Chem. A. 2000. Vol. 104. P. 8114.
14. Crecca C.R., Roitberg A.E. // Ibid. 2006. Vol. 110. P. 8188.
15. Wang L., Wang X. // J. Mol. Struct. (Theochem). 2007. Vol. 806. P. 179.
16. Stepanić V., Baranović G., Smrečki V. // J. Mol. Struct. 2001. Vol. 569. P. 89.
17. Chen P.C., Chieh Y.C. // J. Mol. Struct. (Theochem). 2003. Vol. 624. P. 191.
18. Agostino B., Luigi C. // German Patent. 2212550 (1974).
19. Hammerl A., Holl G., Klapötke T.M. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2002. P. 834; Klapötke T.M., Sabaté C.M. // Chem. Mater. 2008. Vol. 20. P. 3629; Sivabalan R., Anniyappan M., Pawar S.J. et al. // J. Hazard. Materials A. 2006. Vol. 137. P. 672; Ye C., Xiao J.-C., Twamley B., Shreeve J.M. // Chem. Commun. 2005. P. 2750; Anga H.-G., Frank W., Karaghiosoff K. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2002. Vol. 628. P. 2901; Hammerl A., Klapötke T.M., Nöth H., Warchhold M. // Inorg. Chem. 2001. Vol. 40. P. 3570.
20. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
21. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. P. 5648.
22. Gaponik P.N., Voitekhovich S.V., Lyakhov A.S. et al. // J. Inorg. Chim. Acta. 2005. Vol. 358. P. 2549.

23. Gaponik P.N., Degtyarik M.M., Lyakhov A.S. et al. // J. Inorg. Chim. Acta. 2005. Vol. 358. P. 3949.
24. Matulis Vadim E., Lyakhov A.S., Gaponik P.N. et al. // J. Mol. Struct. 2003. Vol. 649. P. 309.
25. Lyakhov A.S., Matulis Vadim E., Gaponik P.N. et al. // Ibid. 2008. Vol. 876. P. 260.
26. Lyakhov A.S., Serebryanskaya T.V., Gaponik P.N. et al. // Acta Cryst. 2006. Vol. C62. P. m223.
27. Serebryanskaya T.V., Matulis Vadim E., Lyakhov A.S. et al. // Heteroatom Chem. 2010. Vol. 21. P. 24.
28. Ishikawa T., Noro T., Shoda T.J. // Chem. Phys. 2001. Vol. 115. P. 7503.

Поступила в редакцию 15.06.10.

Вадим Эдвардович Матулис – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии.

Олег Анатольевич Ивашкевич – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, проректор по научной работе.

Алексей Анатольевич Кононенко – студент 5-го курса химического факультета.