

А. А. Пышкин (асп.), Э. М. Хамитов (к.х.н., с.н.с.),
Н. М. Шишлов (к.х.н., вед. инж.), С. П. Иванов (к.х.н., в.н.с., зав.лаб.)

ОТНЕСЕНИЕ ИК-СПЕКТРОВ КОМПЛЕКСА 5-(1-ПЕНТИЛ-4-МЕТИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛ-4-ИЛ)-6- МЕТИЛУРАЦИЛА С ХЛОРИДОМ МЕДИ (II)

Уфимский институт химии УФИЦ РАН, лаборатория физико-химических методов анализа
450054, Уфа, пр. Октября, 71; e-mail: pyshkinlexeylexeich@gmail.com

A. A. Pyshkin, E. M. Khamitov, N. M. Shishlov, S. P. Ivanov

IR SPECTRA OF THE 5-(1-PENTYL-4-METHYL-1,2,3- TRIAZOL-4-YL)-6-METHYLURACIL COMPLEX WITH COPPER(II) CHLORIDE

Ufa Institute of Chemistry of UFSC RAS

71, Prospect Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: pyshkinlexeylexeich@gmail.com

Синтезирован комплекс меди(II) с 5-(1-пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-6-метилурацилом (ТМУ) мольного состава ТМУ:CuCl₂=1:1. Зарегистрированы ИК спектры полученного комплекса. Методом M06/def2-tzvp проведены квантово-химические расчеты структуры комплекса и его ИК спектра. Сопоставлением теоретического и экспериментальных спектров проведено отнесение полос поглощения ИК спектров комплекса с учетом распределения потенциальной энергии (PED). Сдвиги полос поглощения в ИК спектре комплекса (по сравнению со спектром молекулы ТМУ) показывают связи и атомы молекулы ТМУ, участвующие в комплексообразовании с хлоридом меди(II).

Ключевые слова: DFT; PED; ацетон; гетероциклические соединения; ИК-спектроскопия; комплексообразование; триазол; урацил; хлорид меди(II); элементный микроанализ.

Работа выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки РФ (№123011300044-5). Запись ИК спектров и квантово-химический расчет произведены на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН и РЦКП «Агидель» УФИЦ РАН.

Триазолпроизводные урацила представляют собой перспективные соединения для разработки новых мотивов, содержащих азотистое основание, которые могут быть использованы для самосборки супрамолекулярных систем и в качестве новых комплексообразующих агентов. Исследование взаимодействия таких лигандов с 3d-металлами

The synthesized complex of copper(II) with 5-(1-pentyl-4-methyl-1,2,3-triazol-4-yl)-6-methyluracil (TMU) has a molar composition of TMU:CuCl₂ = 1:1. The IR spectra of the obtained complex were recorded. Quantum-chemical calculations of the structure of the complex and its IR spectrum were performed using the M06/def2-tzvp method. By comparing the theoretical and experimental spectra, the assignment of absorption bands in the IR spectra of the complex was carried out, taking into account the potential energy distribution (PED). The shifts of the absorption bands in the IR spectrum of the complex (compared to the spectrum of the TMU molecule) indicate the bonds and atoms of the TMU molecule that are involved in the complex formation with copper(II) chloride.

Key words: acetone; complex formation; copper(II) chloride; DFT; elemental microanalysis; heterocyclic compounds; IR spectroscopy; PED; triazole; uracil.

The work was carried out within the framework of the State Assignment of the Ministry of Education and Science of the RF (No.123011300044-5). The recording of IR spectra and quantum-chemical calculations were performed on the equipment of the CCU «Chemistry» of the Ufa Institute of Chemistry of the UfRC of the RAS and the RCCU «Agidel» of the UfRC of the RAS.

методом ЯМР спектроскопии существенно осложняется из-за относительно низкой растворимости производных урацила в водных и неполярных растворителях. Цикл 1,2,3-триазола характеризуется высокой химической стабильностью (он инертен к окислению, восстановлению и гидролизу), ароматичностью, значительным дипольным моментом и способностью к акцептированию во-

Дата поступления 09.09.24

дородных связей¹. В то же время ядро урацила может выступать как донором, так и акцептором водородных связей, участвуя в межмолекулярных взаимодействиях^{2–4}. Ранее был проведен синтез и исследование кислотно-основного равновесия нового производного 6-метилурацила с замещенным 1,2,3-триазольным фрагментом - 5-(1-пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-6-метилурацил (ТМУ) в водных растворах⁵. Результаты показали, что цикл 1,2,3-триазола не оказывает значительного влияния на кислотно-основные свойства урацильного фрагмента в ТМУ⁶. Ранее нами была исследована структура ТМУ методом ИК-спектроскопии⁷.

Целью данной работы являлось изучение методом ИК-спектроскопии продукта взаимодействия 5-(1-пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-6-метилурацила с хлоридом меди(II) в ацетоне.

Материалы и методы исследования

5-(1-пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-6-метилурацил (рис. 1) – ТМУ ($C_{13}H_{19}N_5O_2$, $M = 277.32$ г/моль) синтезирован по методике⁵ и использовался без дополнительной очистки. Сохранение основного вещества > 95% (ВЭЖХ).

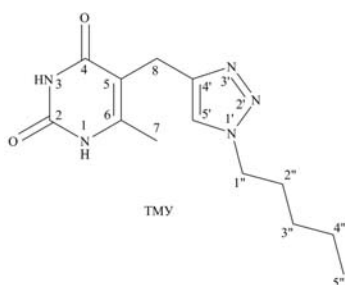


Рис. 1. Структура молекулы ТМУ

Ацетон (C_3H_6O , $M = 58.17$ г/моль) марки «ос.ч.» (ООО «Реактив») использовали в качестве растворителя без дополнительной очистки.

Медь двухлористая, 2-водная ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) марки «х.ч.» (ООО «Реактив») использована без дополнительной очистки.

Методика получения комплекса. К раствору 5-(1-пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-6-метилурацила массой 0.0251 г в ацетоне добавляли кристаллогидрат хлорида меди(II) массой 0.0154 г в мольном соотношении 1:1. Образовавшийся гомогенный раствор желто-зеленого цвета перемешивали при нагревании до 60 °С с обратным холодильником в течение 2-х ч. После выпадения осадка серого цвета, его отфильтровывали через фильтр Шотта (пор. 16), промывали ацетоном и сушили при комнатной температуре 72 ч. Выход продукта 82%.

ИК спектры регистрировались на Фурье-спектрофотометре IR Prestige-21 (Shimadzu). Все

спектры получены при следующих параметрах спектрофотометра: измерительная мода – «поглощение»; функция аподизации – «Хэпп-Гензель»; число сканов – 20; разрешение – 4 cm^{-1} ; диапазон волновых чисел – 4000–400 cm^{-1} . Путем растирания исследуемых порошков в вазелиновом масле (ВМ) и гексахлорбутадиене (ГХБД) были приготовлены эмульсии, ИК спектры которых записывались в виде тонкой пленки между стеклами КВг.

Квантово-химические расчеты проводили с использованием программного пакета Gaussian09⁸. В качестве основного приближения использовали гибридный функционал M06^{9,10} в сочетании с базисным набором def2-tzvp¹¹. Все структуры, рассчитанные в данной работе, являются стационарными точками на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), что доказано решением колебательной задачи. Для визуализации полученных структурных и геометрических параметров использовали программу Chemcraft Lite. Для количественного определения вкладов движений групп атомов в каждую теоретическую нормальную моду колебания проводился анализ матриц распределения потенциальной энергии (*Potential Energy Distribution* (PED)) с помощью программного обеспечения *Vibrational Energy Distribution Analysis* (VEDA)¹³.

Обсуждение результатов

При взаимодействии ТМУ с хлоридом меди(II) в мольном соотношении 1:1 в ацетоне выпадал осадок серого цвета. Данный осадок был выделен, промыт ацетоном, высушен и проанализирован методом элементного анализа (табл. 1).

Таблица 1

Результаты элементного микроанализа полученного комплекса

Для формулы: $C_{13}H_{19}N_5O_2CuCl_2$ ($CuCl_2$:ТМУ = 1:1)	Элементный состав, %				
	C	H	N	Cl	Cu
Вычислено	37.9	4.6	17.0	17.2	15.4
Найдено	40.2	4.2	17.6	15.7	14.6

Согласно полученным результатам, соединение представляет собой комплекс ТМУ с хлоридом меди(II) в мольном соотношении 1:1.

В связи с малой растворимостью выделенного комплекса в воде и органических растворителях, запись качественных спектров ЯМР представлялась сложной. В связи с этим были записаны ИК спектры выделенного комплекса в виде суспензии в вазелиновом масле и гексахлорбутадиене.

Из-за неоднозначности трактовки некоторых полос поглощения ИК-спектров молекул, в после-

днее время все чаще применяют методы квантовой химии для точного отнесения. В данной работе была проведена оптимизация геометрических параметров комплекса и расчет его теоретического ИК-спектра.

В работе ⁶ при изучении реакционной активности молекулы ТМУ нами было найдено в ней несколько реакционных центров у двойной углеродной связи триазольного фрагмента и у двойной углеродной связи урацильного фрагмента. Опираясь на эти данные, предположена структура комплекса (рис. 2а), где хлорид меди (II) ориентирован на углеродные двойные связи обоих циклов одновременно. Именно это приближение и было оптимизировано (рис. 2б). Полосы поглощения ИК-спектров молекулы комплекса относили по методике, описанной в работе ⁷. Удалось добиться высокой сходимости теоретического расчета и эксперимента (рис. 3). В общей сложности было отнесено 32 полосы поглощения ИК-спектра комплекса (табл. 2).

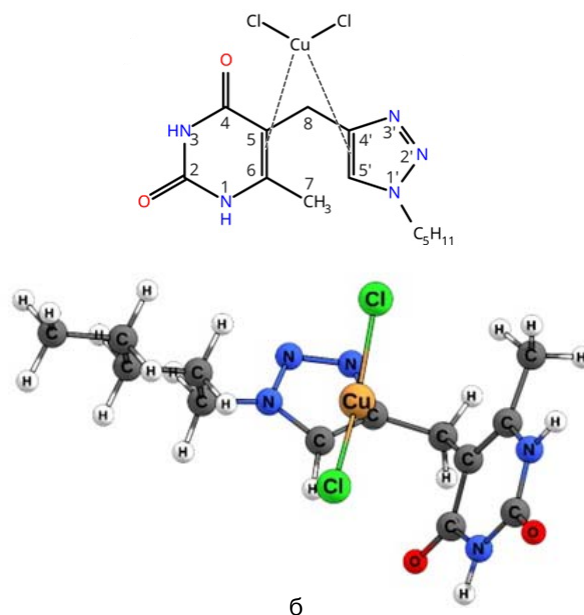


Рис. 2. Структура комплекса ТМУ с хлоридом меди(II): а – предполагаемая; б – оптимизированная

Таблица 2

Отнесенные полосы поглощения ИК-спектра комплекса ТМУ с хлоридом меди (II)

Эксп.	Частота, см ⁻¹		Вклад (%) и тип колебаний
	Расч.		
Масш.	Исх.		
3348	3201	3600	100 ν_s (N(3)-H)
3136	3188	3584	100 ν_s (N(1)-H)
3088	2875	3218	99 ν_s (C(5')-H)
3080	2840	3177	10 ν_{as} (C(7)-H ₂) + 89 ν_s (C(7)-H)
2756	2746	3066	62 ν_{as} (C(2'')-H) + 12 ν_s (C(3'')-H ₂)
2727	2733	3051	79 ν_s (C(1'')-H ₂)
1717	1716	1859	81 ν_s (C(2)-O)
1651	1646	1776	81 ν_s (C(4)-O)
1601	1565	1681	68 ν_s (C(5)-C(6))
1431	1431	1524	22 ν_{as} (N(3)-C(6)) + 37 δ_{as} (C(3)-N(2)-H)
1427	1427	1520	18 ν_{as} (C(4')-C(5')) + 43 δ_s (Триазольное кольцо)
1344	1348	1427	39 δ_s (C(8)-H ₂)
1300	1311	1383	11 δ_s (H-C(1'')-C(2'')) + 38 ω_{as} (H-C(1'')-N(1')-C(5'))
1277	1286	1354	19 ν_s (N(2')-N(1')) + 24 δ_s (H-C(1'')-C(2''))
1225	1253	1316	10 ν_s (N(1')-C(2)) + 15 δ_{as} (H-C(2'')-C(3'')) + 15 δ_s (H-N(3)-C(2))
1190	1191	1243	25 ν_s (N(3')-N(2')) + 16 δ_{as} (H-C(3'')-C(4''))
1152	1154	1200	33 ν_{as} (N(1')-C(4)) + 20 δ_s (C(5)-C(8)-H)
1099	1102	1139	12 ν_s (N(1')-C(1'')) + 39 δ_s (C(4')-C(5')-H)
1084	1053	1081	77 ν_{as} (Пентил)
1042	1027	1051	10 ν_{as} (N(1')-C(5')) + 19 ω_{as} (N(3)-C(6)-C(7)-H) + 10 ω_s (N(3)-C(6)-C(7)-H)
974	998	1017	12 δ_{as} (C(4')-C(5')-H) + 42 δ_{as} (N(3')-N(2')-N(1'))
899	909	913	33 ν_{as} (C(3'')-C(4'')) + 10 ω_{as} (C(5')-N(1')-C(1'')-H) + 23 ω_s (C(3'')-C(4'')-C(5'')-H)
887	887	887	15 δ_s (C(5)-C(8)-H) + 20 ω_s (C(4)-C(5)-C(8)-H)
818	835	825	17 ω_s (C(8)-C(4')-C(5')-H) + 10 γ_{as} (O-N(1)-C(5)-C(4))
806	812	799	38 ω_{as} (C(8)-C(4')-C(5')-H)
768	788	771	22 γ_{as} (O-N(1)-C(5)-C(4)) + 35 γ_s (O-N(3)-N(1)-C(2))
721	744	719	11 δ_s (C(5')-N(1')-N(2')) + 20 ω_s (C(4')-N(3')-N(2')-N(4'))
642	661	621	57 δ_s (N(1)-C(4)-O)
635	634	590	78 ω_s (N(1)-C(2)-N(3)-H)
573	604	555	14 ω_s (N(1)-C(2)-N(3)-H) + 13 ω_s (N(3)-C(6)-C(7)-H) + 30 ω_s (C(2)-N(3)-C(6)-C(5))
546	589	537	11 δ_s (C(2)-N(1)-C(4)) + 12 ω_s (C(2)-N(3)-C(6)-C(5))
523	541	481	37 δ_s (C(2'')-C(1'')-N(1'')) + 10 δ_s (C(1'')-C(2'')-C(3''))

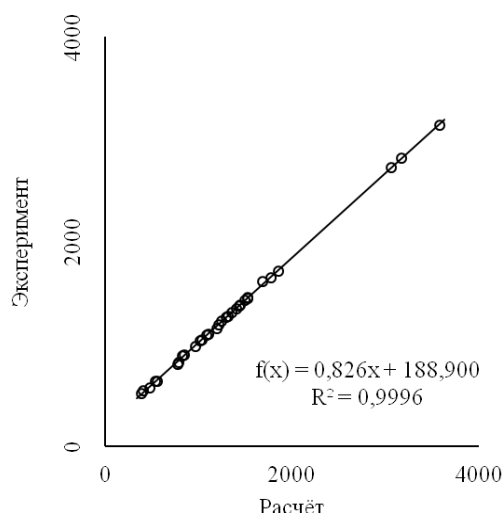


Рис. 3. График соотношения частот теоретических мод и полос поглощения экспериментального ИК-спектра молекулы комплекса ТМУ с хлоридом меди(II)

Как видно из коэффициента сходимости, избранный нами метод способен хорошо предсказывать ИК-спектры молекулы комплекса ТМУ с хлоридом меди(II). Полученную нами функцию линии тренда также можно применить, как поправочный коэффициент при отнесении полос поглощения.

Как видно из табл. 3, наблюдается сильное смещение в области валентных колебаний полос поглощения двойной связи C4- и C5-триазольного кольца в ИК спектре комплекса относительно молекулы ТМУ. При этом также наблюдается менее

значительное смещение в области валентных колебаний полосы поглощения двойной связи N2- и N3-триазольного кольца, а также валентных колебаний двойной связи и карбонильных групп урацильного фрагмента.

Таблица 3
Смещение основных полос поглощения молекулы ТМУ

ТМУ	Комплекс	Δ	Отнесения
1749	1717	33	$\nu_s(\text{C}(2)=\text{O})$
1678	1651	27	$\nu_s(\text{C}(4)=\text{O})$
1643	1601	42	$\nu_s(\text{C}(5)=\text{C}(6))$
1539	1427	112	$\nu_{as}(\text{C}(4')=\text{C}(5')) + \delta(\text{Триазольное кольцо})$
1491	1431	60	$\nu(\text{Урацильное кольцо})$
1362	1371	-10	$\nu_s(\text{N}(1')-\text{C}(5'))$
1277	1225	52	$\nu(\text{N}(2')=\text{N}(3'))$

Таким образом, в результате отнесения колебаний в экспериментальных ИК спектрах комплекса хлорида меди (II) с 5-(1-пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-6-метилурацилом предположены центры координации молекул ТМУ с ионами меди(II): связи C=C и N=N триазольного цикла и, в меньшей степени, C=C урацильного кольца.

В работе с применением методов квантовой химии было произведено полное отнесение ИК-спектров комплекса 5-(1-пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-6-метилурацила с хлоридом меди(II) в мольном соотношении 1:1.

Литература

1. Tome A.C. Product class 13: 1, 2, 3-triazoles / In book: Science of Synthesis. – Stuttgart-N.-Y.: Thieme, 2004. – P.415.
2. Иванов С.П., Лысенко К.А., Колядина О.А., Старикова З.А., Муринов Ю.И. Структура и сорбционные свойства 5-гидрокси-6-метилурацила // Журнал физической химии. – 2005. – Т.79, №2. – С.278-284.
3. Shayakhmetova R.Kh., Khamitov E.M., Mustafin A.G., Ivanov S.P., Khursan S.L. Specific Intermolecular Interactions in the Supramolecular Structure of 5-Hydroxy-6-Methyluracil: A DFT Study of the Hydrogen-bonded Dimers // Journal of the Chinese Chemical Society. – 2017. – V.64, №2. – Pp.143-151.
4. Масунов А.Э., Грищенко С.И., Зоркий П.М. Влияние специфических межмолекулярных взаимодействий на кристаллическую структуру, производные и аналоги урацила // Журнал физической химии. – 1993. – Т.67, №2. – С.221-239.
5. Ахияров А.А., Губайдуллина Л.М., Сайфина Л.Ф., Семенов В.Э., Рамазанова Л.А., Лобов А.Н., Файзрахманов И.С., Алехина И.Е., Иванов С.П. Кислотно-основное равновесие нового замещенного 1,2,3-триазольным фрагментом производного 6-метил-

References

1. Tome A.C. [Product class 13: 1, 2, 3-triazoles]. In book: Science of Synthesis. Stuttgart-N.-Y.: Thieme, 2004, p.415.
2. Ivanov S.P., Kolyadina O.A., Murinov Yu.I., Lysenko K.A., Starikova Z.A. [The Structure and Sorption Properties of 5-Hydroxy-6-Methyluracil]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2005, vol.79, no.2, pp.215-221.
3. Shayakhmetova R.Kh., Khamitov E.M., Mustafin A.G., Ivanov S.P., Khursan S.L. [Specific Intermolecular Interactions in the Supramolecular Structure of 5-Hydroxy-6-Methyluracil: A DFT Study of the Hydrogen-bonded Dimers]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2017, vol.64, no.2, pp.143-151.
4. Masunov A.E., Grishchenko S.I., Zorkiy P.M. *Vliyaniye spetsificheskikh mezhmolekulyarnykh vzaimod-eystviy na kristallicheskuyu strukturu, proizvodnyye i analogi uratsila* [Influence of specific intermolecular interactions on the crystal structure, derivatives and analogues of uracil]. *Zhurnal fizicheskoy khimii* [Journal of Physical Chemistry], 1993, vol.67, no.2, pp.221-239.
5. Akhiyarov A.A., Lobov A.N., Ivanov S.P., Gubaidullina L.M., Saifina L.F., Semenov V.E., Ramazanova L.A., Faizrahmanov I.S., Alekhina I.E.

- урацила в водных растворах // Журнал физической химии. – 2021. – Т.95, №2. – С.207-212.
6. Пышкин А.А., Хамитов Э.М., Иванов С.П. Конформационный анализ и оценка электростатического потенциала 5-(1-пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-6-метилурацила // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т.26, №2. – С.321-326.
 7. Пышкин А.А., Хамитов Э.М., Шишлов Н.М., Иванов С.П. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах 5-(1-пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-6-метилурацила // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2023. – №31. – С.62-72.
 8. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G. and others. Gaussian 09, Revision C.01. – Wallingford CT: Gaussian Inc., 2010.
 9. Zhao Y., Truhlar D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals // Theoretical Chemistry Accounts. – 2008. – V.120, №1. – Pp.215-241.
 10. Landeros-Martinez L.-L., Glossman-Mitnik D., Orrantia-Borunda E., Flores N. Theoretical Calculation of UV-Vis, IR Spectra and Reactivity Properties of Tamoxifen Drug: A Methodology Comparison // MOJ Bioorganic & organic Chemistry. – 2017. – V.1. – Pp.1-9.
 11. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2005. – V.7, №18. – P.3297.
 12. Jamroz M.H. Vibrational Energy Distribution Analysis (VEDA): Scopes and limitations // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2013. – V.114. – Pp.220-230.
6. [Acid-Base Equilibrium Of A 6-Methyluracil Derivative With 1,2,3-Triazole Fragment In Aqueous Solutions]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2021, vol.95, no.2, pp.279-284.
 6. Pyshkin A.A., Khamitov E.M., Ivanov S.P. *Konformatsionnyi analiz i otsenka elektrostaticheskogo potentsiala 5-(1-pentil-4-metil-1,2,3-triazol-4-il)-6-metiluratsila* [Conformational analysis and assessment of the electrostatic potential of 5-(1-pentyl-4-methyl-1,2,3-triazol-4-yl)-6-methyluracil]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University], 2021, vol.26, no.2, pp.321-326.
 7. Pyshkin A.A., Khamitov E.M., Shishlov N.M., Ivanov S.P. *Otneseniye polos pogloshcheniya v IK-spektrakh 5-(1-pentil-4-metil-1,2,3-triazol-4-il)-6-metiluratsila* [Assignment of absorption bands in the IR spectra of 5-(1-pentyl-4-methyl-1,2,3-triazol-4-yl)-6-methyluracil]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya* [Bulletin of Tomsk State University. Chemistry], 2023, no.31, pp.62-72.
 8. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G. and others. [Gaussian 09, Revision C.01]. Wallingford CT, Gaussian Inc., 2010.
 9. Zhao Y., Truhlar D.G. [The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2008, vol.120, no.1, pp.215-241.
 10. Landeros-Martinez L.-L., Glossman-Mitnik D., Orrantia-Borunda E., Flores N. [Theoretical Calculation of UV-Vis, IR Spectra and Reactivity Properties of Tamoxifen Drug: A Methodology Comparison]. *MOJ Bioorganic & organic Chemistry*, 2017, vol.1, pp.1-9.
 11. Weigend F., Ahlrichs R. [Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, vol.7, no.18, p.3297.
 12. Jamroz M.H. [Vibrational Energy Distribution Analysis (VEDA): Scopes and limitations]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013, vol.114, pp.220-230.