

МОДЕЛИРОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАЗИНОВ

Н.Н. Ившина, В.А. Потемкин, Г.Л. Русинов, Р.И. Ишметова, В.Н. Чарушин

Моделирование большинства структур комплексов основано на сопоставлении полученных результатов с данными рентгеноструктурного анализа, однако, для ряда комплексов невозможно получить монокристалл, в этом случае принимается структура комплекса, которая получена в результате компьютерного моделирования. При этом высока вероятность принятия за истину ошибочной структуры и в результате получения неверных данных. Чтобы исключить ошибку такого рода для подтверждения результатов моделирования можно воспользоваться данными ИК-спектроскопии, которая в простых случаях позволяет предположить структуры комплексов. Однако, в более сложных случаях, такого предположения может оказаться недостаточно. Такая ситуация возникает когда в молекулах присутствуют несколько одинаковых функциональных групп или когда симметрия молекул допускает координацию лигандов с разных сторон, в том числе, по нескольким центрам. В таком случае необходимо совместно рассматривать данные ИК-спектроскопии с теоретическими данными, и только в этом случае на основании сопоставления спектральных характеристик можно определить атомы, принимающие участие в образовании комплекса, определить межмолекулярное расстояние в комплексе и воспроизвести его геометрию. Методология использования прямой спектральной задачи может быть успешно дополнена привлечением новых, оригинальных подходов, позволяющих достаточно точно оценить, а затем и спрогнозировать возможные смещения частот в спектрах для ряда исследуемых соединений и воспроизвести строение комплекса.

В данной работе проведено моделирование супрамолекулярных комплексов «реагент – растворитель» 3,6-замещенных 1,2,4,5-тетразинов (Рис. 1) в различных протолитических и апротонных растворителях.

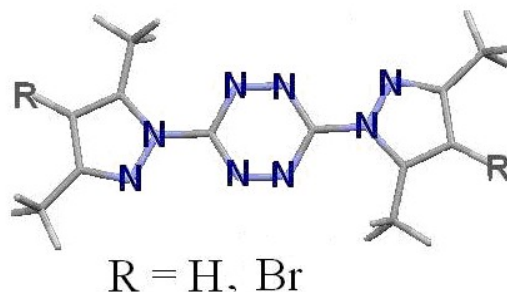


Рис. 1. Исследуемые 3,6-ди-(2,5-диметил-4-R-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразины

Моделирование основывалось на результатах анализа экспериментальных [1] и расчетных ИК спектров. Для этого проведено предварительное построение структур комплексов включающих все возможные варианты координации молекул друг относительно друга. В результате получены структуры комплексов с различными видами сокращенных контактов: водородными связями, возникновение которых возможно между несколькими разными атомами азота, входящими в состав гетероциклов. Кроме того, были рассмотрены варианты, включающие взаимодействия ароматических колец. В ряде случаев проводилось моделирование комплексов состава 2:1. Минимизация энергии по геометрическим параметрам полученных структур проводилась методом РМЗ. Также проводилось моделирование структур комплексов с непрерывным учетом влияния среды в рамках метода молекулярной механики с помощью алгоритма MOPs (Рис. 2) на суперкомпьютере Infinity, относящемся к СКИФ-ГРИД полигону. Для всех полученных комплексов выполнен расчет спектральных характеристик методом РМЗ.

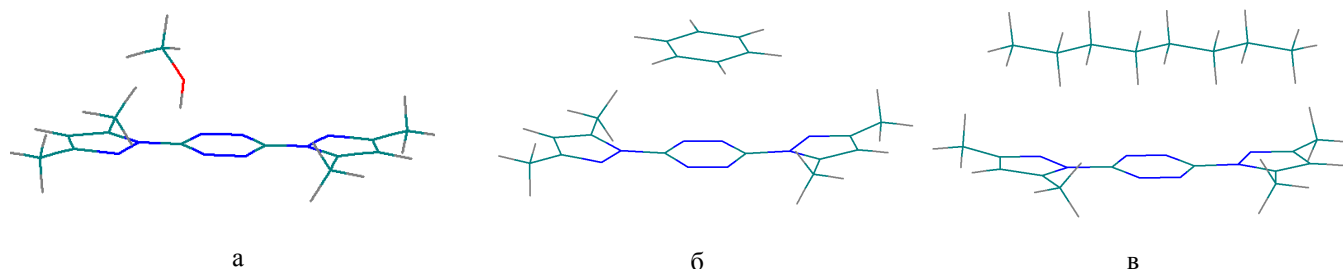


Рис.2. Примеры структур комплексов, полученных в результате моделирования: а) комплекс с метанолом, б) комплекс с бензолом, в) комплекс с октаном

Проведено сопоставление колебательных характеристик изолированных молекул и всех структур комплексов, полученных в результате моделирования, с экспериментальными спектрами. Анализ полученных спектров, а также сопоставление экспериментальных и расчетных колебательных характеристик основывался на изменении частот и интенсивностей валентных и деформационных колебаний связей для всех типов растворителей. Например, при образовании комплексов тетразина с растворителями класса алканов происходит изменение в интенсивностях частот валентных колебаний метильных групп растворителя и диметилпиразолильного фрагмента тетразина. В зависимости от числа атомов углерода в алифатическом растворителе изменяется спектр комплекса. В результате сопоставления экспериментальных спектров изолированных соединений и комплексов с расчетными колебательными характеристиками определены модельные структуры, максимально соответствующие экспериментальным комплексам «реагент - растворитель».

Таким образом, в данной работе проведено моделирование супрамолекулярных комплексов производных тетразина «реагент-растворитель». Моделирование основывалось на данных ИК- спектроскопии и на расчетных спектрах соединений. Показано, что колебательные спектры, полученные для модельных комплексов, воспроизводят спектральные данные экспериментальных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Суперкомпьютерной программы СКИФ-ГРИД Союзного государства России и Белоруссии, проектов 07-03-96112-р_урал_a, 07-03-96113-р_урал_a и государственной программы поддержки ведущих научных школ (грант № НШ-3758.2008.3).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Е.И. Федотова, Н.Ю. Чернецова, Т.Н. Михалькова и др. ИК-спектроскопическое исследование сольватации производных тетразина // XIV Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, Челябинск, 15-21 июня 2008 г., С.61.