

На правах рукописи

Креков Сергей Александрович

**Исследование водородных связей аминопиримидинов в комплексах
различного состава с протоноакцепторами в растворах**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Тюмень – 2004

Работа выполнена на кафедре химической физики Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования “Тюменский государственный университет” Министерства образования Российской Федерации.

Научный руководитель: **доктор физико-математических наук,
профессор Борисенко Валерий Евгеньевич**

Официальные оппоненты: **доктор физико-математических наук,
Бурейко Сергей Федорович**

**кандидат химических наук,
доцент Жихарев Юрий Николаевич**

Ведущая организация: **Кемеровский государственный университет,
физический факультет, 650043, Кемерово,
ул. Красная 6**

Защита состоится ____ декабря 2004 г. в _____ на заседании диссертационного совета К212.274.04 при Тюменском государственном университете по адресу: 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская 15^а, ауд.118.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Тюменского государственного университета.

Отзыв на автореферат присылать по адресу: 625003, г. Тюмень, ул. Семакова, 10, ТюмГУ, химический факультет.

Автореферат разослан “ ____ ” _____ 2004 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета
кандидат химических наук

Т.П. Котова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Амино- и иминопиримидиновые формы широко распространены в природе и играют важную роль в биологических процессах, а так же в механизме действия лекарственных препаратов на живой организм. Они входят в состав многих биологически значимых соединений: молекул ДНК и РНК, витаминов группы В, антибиотиков, препаратов, стимулирующих метаболические процессы.

Механизмы взаимодействия биологически активных молекул с окружением во многом определяются водородными связями (Н-связями), обеспечивающими гибкость, быстроту и разнообразие биохимических процессов. Наиболее распространены являются водородные связи N-H...O, N-H...N, энергия которых составляет величину 3÷7 ккал/моль. Посредством таких связей, например, обеспечивается сцепление между комплементарными парами азотистых оснований в спирали ДНК.

Однако, водородные связи аминопиримидинов, и тем более их замещенных, изучены недостаточно. Отсутствуют систематические исследования влияния гетероатомов и заместителей в ароматическом кольце на протонодонорные и протоноакцепторные способности аминопиримидинов в Н-связи. В связи с этим, представляется чрезвычайно актуальным проведение более детального изучения этих соединений и водородно-связанных комплексов с их участием.

Наиболее информативным методом в изучении водородных связей является метод ИК-спектроскопии. Он позволяет исследовать протонодонорные и протоноакцепторные свойства соединений, а так же динамическую, электрооптическую и энергетическую неэквивалентность NH-связей аминогруппы в комплексах с внутри- и межмолекулярной водородной связью, а так же в комплексах состава 1:1 и 1:2 с различными протоноакцепторами.

Роль заместителей в пиримидиновом цикле чрезвычайно высока. Реакционные свойства цикла существенно зависят от природы, положения и числа заместителей в ароматическом кольце. Этот и подобные факты привели к гипотезе об электронном механизме действия биологически активных веществ на живой организм. Эта гипотеза оказалась весьма плодотворной при обсуждении лечебного эффекта многих фармакологических препаратов.

Важным этапом в исследовании комплексов с водородными связями является количественное изучение процесса комплексообразования, ставшее возможным в результате развития теории водородной связи, применения методов валентно-силового поля и квантовомеханических расчетов (полуэмпирических и *ab initio*).

Использование количественных методов при исследовании комплексов с водородными связями позволяет глубже понять механизм водородной связи и установить корреляции между физическими характеристиками молекул и их спектральными проявлениями.

Целью работы является изучение влияния гетерозамещения, а так же положения, числа и рода заместителей в пиримидиновом цикле на спектральные, геометрические, динамические, электрооптические и энергетические характеристики аминокруппы свободных и связанных Н-связью (1:1 и 1:2) молекул аминопиримидинов с различными протоноакцепторами в растворах; расчет свободных молекул и комплексов с водородными связями методами валентно-силового поля (ВСП) и квантовомеханическими методами *ab initio*; сравнительный анализ экспериментальных и расчетных данных; установление корреляций между спектральными, геометрическими, динамическими, электрооптическими и энергетическими характеристиками молекул.

Научная новизна. Проведено систематическое экспериментальное исследование параметров полос поглощения валентных и деформационных колебаний аминокруппы свободных и связанных Н-связью 2-аминопиримидина, 4-аминопиримидина, 5-аминопиримидина, 2-амино-4-хлор-6-метилпиримидина, 2-амино-4,6-дихлорпиримидина, 2-амино-4,6-диметокси пиримидина, 2-амино-5-нитропиримидина.

Определены термодинамические характеристики комплексов с Н-связью состава 1:1 и 1:2 аминопиримидинов и их замещенных с протоноакцепторами и исследована энергетическая неэквивалентность Н-связей в комплексах различного состава.

В приближении модели R-NH₂ валентно-силового поля для свободных и связанных молекул аминопиримидинов и их замещенных решены колебательная и электрооптическая задачи. Установлены корреляции между спектральными, геометрическими, динамическими и электрооптическими характеристиками свободных и связанных молекул.

Произведен сравнительный анализ влияния положения, числа и рода заместителей на спектральные, геометрические, динамические, электрооптические и энергетические характеристики свободных и связанных молекул.

Для свободных и связанных Н-связью (1:1) с различными протоноакцепторами молекул аминопиримидинов и их замещенных в приближении DFT-B3LYP/6-31G** и *ab initio* MP2/6-31⁺G** решена квантовомеханическая задача. Исследовано распределение зарядов на атомах (по Малликену), определены дипольные моменты, спектральные характеристики и произведено сопоставление расчетных и экспериментальных величин. Найдено удовлетворительное согласие между ними.

Анализ экспериментальных данных и результатов квантовомеханических расчетов позволил высказать предположение о существенной роли в процессе комплексообразования аминопиримидинов с протоноакцепторами переноса заряда по водородному мостику.

Практическая значимость работы заключается в систематическом исследовании влияния положения атомов азота относительно аминокруппы в пиримидиновом кольце и влияния положения, числа и рода заместителя в пиримидиновом цикле на протонодонорную способность, спектральные характеристики и другие параметры

аминогруппы свободных и связанных молекул. Результаты работы позволяют дать объективную оценку сопоставимости данных квантовомеханических расчетов и экспериментальных данных. Найденные в работе корреляционные соотношения для аминопиримидинов и их замещенных позволяют определять важные параметры молекул по измерениям характеристик полос поглощения аминогруппы в ИК-области спектра.

Результаты исследований водородных связей аминопиримидинов и их замещенных представляют интерес для исследователей, работающих в области физики, химии, биологии, медицины.

Достоверность результатов подтверждается многократным (не менее 5 раз) повторением эксперимента, воспроизводимостью результатов при варьировании содержания доноров и акцепторов протона в растворах, корректной оценкой погрешности эксперимента, сопоставлением экспериментальных данных с данными других авторов, использованием апробированной методики эксперимента и расчетной модели.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на восьмой и девятой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Екатеринбург, 2002г и Красноярск, 2003г), на XL-ой международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2002г), на международной конференции «Новые методы молекулярной спектроскопии» (Польша, Вроцлав, 2002г), а так же на международной конференции «Физико-химические методы в медицинских и биологических исследованиях» (Польша, Вроцлав, 2003г).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 работ, в том числе 2 статьи в международных журналах и 5 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации – 146 страниц, содержит 35 рисунков и 34 таблицы экспериментальных и расчетных данных. Список литературы содержит 147 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отмечается актуальность темы, сформулирована цель работы, обосновывается научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

Первая глава содержит литературный обзор, состоящий из трех частей.

В §1.1 сделан обзор спектроскопических исследований аминопиримидинов, аминопиримидинов и близких к ним по структуре соединений. Приведены спектральные характеристики полос поглощения, динамические, электрооптические и другие

параметры анализируемых соединений, полученные рядом авторов. Обсуждены спектральные изменения, наблюдаемые на полосах поглощения валентных и деформационных колебаний аминогруппы при образовании комплексов с Н-связью (1:1 и 1:2) первичными ароматическими и алифатическими аминами с протоноакцепторами. Рассмотрено влияние резонанса Ферми колебаний $\nu_c(\text{NH})$ и $2\delta(\text{HNN})$ на структуру полос поглощения комплексов в Н-связью.

В §1.2 кратко описаны наиболее распространенные полуэмпирические методы расчетов молекул от самых ранних (CNDO (ППДП), метод полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием) до поздних параметрических методов AM1 и PM3. Здесь же даются необходимые сведения о неэмпирических (ab initio) методах расчета, их классификации и используемых в них приближениях.

§1.3 посвящен анализу результатов исследований ароматических аминов различными квантовомеханическими методами. Обсуждаются некоторые особенности квантовомеханических расчетов комплексов с водородными связями.

Во второй главе описаны техника и методика эксперимента. Спектры исследуемых соединений получены на инфракрасном модернизированном спектрофотометре SPECORD – 75 IR фирмы Carl Zeiss Jena в оптимальных условиях регистрации, при соответствующем выборе спектральной ширины щели, скорости сканирования и постоянной времени прибора. Оптимальная фотометрическая точность достигалась путем подбора толщины поглощающего слоя.

В качестве акцепторов протона использовались ацетонитрил (CH_3CN), диоксан, тетрагидрофуран (ТГФ), диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО) и гексометилфосфортриамид (ГМФА).

Для исследуемых полос поглощения валентных колебаний аминогруппы свободных и связанных Н-связью молекул аминопиримидинов определялись: $M^{(0)}$ – нулевой спектральный момент (полная интегральная интенсивность полосы), $M^{(1)}$ – первый спектральный момент (центр тяжести полосы) и $M^{(2)}$ – второй центральный момент, связанный с «эффективной» полушириной соотношением $(\Delta\nu_{1/2})_{\text{эфф}} = 2(M^{(2)})^{1/2}$.

При описании спектральных характеристик полос поглощения свободных и связанных молекул использовались следующие обозначения:

- $\nu^s(\text{NH}_2)$ и $\nu^{\text{as}}(\text{NH}_2)$ – полосы поглощения симметричного и антисимметричного валентных колебаний аминогруппы свободных молекул. Спектральные моменты и интегральная интенсивность этих полос не имеют нижних индексов ($M^{(1)}$, $2(M^{(2)})^{1/2}$, B);
- $\nu_c(\text{NH})$ и $\nu_f(\text{NH})$ – полосы поглощения комплексов состава 1:1. Полоса $\nu_c(\text{NH})$ соответствует колебанию связанной NH-группы, полоса $\nu_f(\text{NH})$ – несвязанной NH-группы («свободное» колебание). Спектральные моменты и интегральная интенсивность этих полос имеют нижний индекс ($M_c^{(1)}$, $2(M_c^{(2)})^{1/2}$, B_c). Динамические

постоянные $K(\text{NH})$ и электрооптические параметры $\partial\mu/\partial q$ связанной NH-группы имеют индекс 1, несвязанной NH-группы – 2;

- $\nu_c^s(\text{NH}_2)$ и $\nu_c^{\text{as}}(\text{NH}_2)$ – полосы поглощения симметричного и антисимметричного валентных колебаний аминогруппы в комплексах состава 1:2. Моменты и интенсивность этих полос также имеют нижний индекс ($M_c^{(1)}, 2(M_c^{(2)})^{1/2}, B_c$);

Полосы поглощения $\nu_c(\text{NH})$ (1:1) и $\nu_c^s(\text{NH}_2)$ (1:2) комплексов с Н-связью наблюдались в виде дублета или триплета. Такая структура полос обусловлена резонансом Ферми валентного колебания $\nu_c(\text{NH})$ с обертоном деформационного колебания $2\delta(\text{HNN})$, а так же обертоном или составным колебанием ароматического кольца. В спектрах поглощения комплексов состава 1:1 производилось графическое разделение полос, при котором выделялись полосы $\nu^s(\text{NH}_2)$, а так же совокупные полосы $\nu_c(\text{NH}) + 2\delta(\text{HNN})$ и $\nu^{\text{as}}(\text{NH}_2) + \nu_f(\text{NH})$. Интегральная интенсивность полос $\nu_c(\text{NH})$ и $\nu_f(\text{NH})$ находилась расчетным путем.

Описана методика определения термодинамических характеристик комплексов с Н-связью состава 1:1 на основании уравнения Вант-Гоффа:

$$\ln K = -\frac{\Delta H_1}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

и комплексов состава 1:2 на основании «правила интенсивностей» Иогансена:

$$\Delta H_2 = \frac{\Delta H_1}{2} \cdot \frac{(B_c^*)_{(1:2)}^{1/2} - (B_m^*)_s^{1/2}}{(B_c^*)_{(1:1)}^{1/2} - (B_m^*)_s^{1/2}}, \quad \text{где } B^* = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} B;$$

n – коэффициент преломления среды.

Даны ссылки на работы, в которых в рамках модели R-NH₂ валентно-силового поля рассмотрено решение колебательной и электрооптической задач для свободных и связанных Н-связью молекул первичных ароматических аминов.

В третьей главе изучено влияние положения аминогруппы в пиримидиновом цикле на характеристики аминогруппы аминопиримидинов. В §3.1 дана краткая характеристика электронной структуры пиримидина.

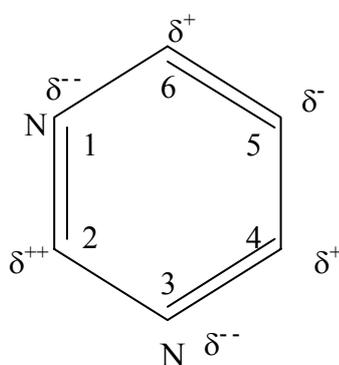


Рис. 1. Схема распределения электронной плотности в молекуле пиримидина.

Распределение электронной плотности в пиримидине весьма неравномерно. Атомы азота в нем обладают электроакцепторными свойствами и «стягивают» на себя электронную плотность цикла, способствуя, таким образом, стабилизации положительного заряда в положениях 2, 4 и 6. В общем плане в основном состоянии молекулы пиримидина электронные заряды распределены следующим образом, рис. 1.

Из рисунка видно, что положение 2 в кольце пиримидина наиболее чувствительно к нуклеофильной атаке. Более слабыми электрофильными реакционными центрами являются атомы 4 и 6, а атом 5 характеризуется очень слабыми нуклеофильными свойствами. Поведение заместителей в положениях 2, 4 и 6 в пиримидиновом кольце подобно их поведению в алифатических аминах, в то время как поведение заместителей в положении 5 аналогично их поведению в ароматических соединениях.

§3.2 посвящен экспериментальному и теоретическому изучению различных характеристик аминогруппы свободных молекул аминопиримидинов. В области валентных и деформационных колебаний аминогруппы были получены инфракрасные спектры 2- и 4-аминопиримидина, рис. 2. Регистрация спектров производилась в температурном интервале 280 – 330 К.

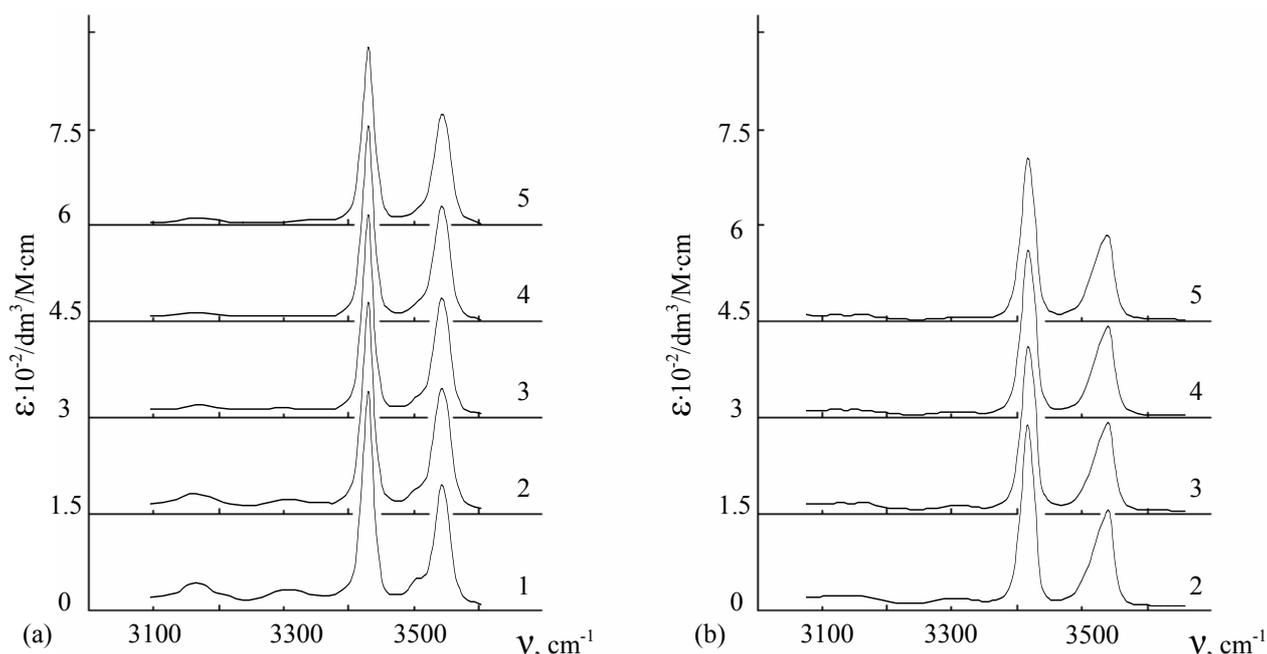


Рис. 2. Зависимость контуров полос поглощения валентных колебаний аминогруппы 2-аминопиримидина (а) и 4-аминопиримидина (б) от температуры в CCl_4 . ($C = 0.005 \text{ M} / 0.003 \text{ M}$) 1: 288 К; 2: 298 К; 3: 308 К; 4: 318 К; 5: 328 К.

Температурная зависимость спектральных характеристик полос поглощения $\nu^s(\text{NH}_2)$ и $\nu^{\text{as}}(\text{NH}_2)$ несвязанных молекул аппроксимируется линейной функцией вида $Y = aT + b$ ($Y = M^{(1)}, 2(M^{(2)})^{1/2}, B$). Параметр $a = \partial Y / \partial T$ характеризует скорость изменения соответствующей спектральной характеристики от температуры.

Спектральные характеристики полос поглощения валентных колебаний аминогруппы 2- и 4-аминопиримидинов, рассчитанные по соответствующим уравнениям для температуры 298 К, а так же частоты полос поглощения деформационных колебаний $\delta(\text{HNH})$ представлены в табл. 1. Для сравнения там же приведены аналогичные данные для анилина и аминопиримидинов.

Таблица 1.

Спектральные характеристики полос поглощения $\nu^s(\text{NH}_2)$ и $\nu^{\text{as}}(\text{NH}_2)$ аминогруппы анилина и его гетерозамещенных в CCl_4 ($T=298 \text{ K}$).

Соединение	$\nu^s(\text{NH}_2)$			$\nu^{\text{as}}(\text{NH}_2)$			$\gamma(\text{HNH})$ (град.)	$K(\text{NH}) \times 10^{-6}$ (cm^{-2})	$\partial\mu/\partial q$ ($\text{D}\text{\AA}^{-1}$)	$\partial\mu/\partial q'$ ($\text{D}\text{\AA}^{-1}$)	$\delta(\text{HNH})$ (cm^{-1})
	$M^{(1)}$ (cm^{-1})	$2(M^{(2)})^{1/2}$ (cm^{-1})	$B \cdot 10^{-3}$ (dm^3M^{-1} cm^{-2})	$M^{(1)}$ (cm^{-1})	$2(M^{(2)})^{1/2}$ (cm^{-1})	$B \cdot 10^{-3}$ (dm^3M^{-1} cm^{-2})					
Анилин	3393	28	2.86	3476	38	2.91	106.0	11.026	1.04	0.15	1618
2-амино- пиридин	3410	32	5.89	3509	39	5.11	109.7	11.137 } 11.192 }	1.38 } 1.60 }	0.34 } 0.32 }	1610
3-амино- пиридин	3394	31	4.04	3480	37	4.54	106.5	11.020	1.22	0.23	1616
4-амино- пиридин	3416	—	6.10*	3508	—	5.54*	107.8	11.182	1.52	0.29	1618
2-амино- пиримидин	3430	31	8.92	3540	38	7.26	111.8	11.323	1.86	0.44	1601
4-амино- пиримидин	3422	33	7.34	3529	41	5.46	110.7	11.227 } 11.275 }	1.38 } 1.86 }	0.47 } 0.44 }	1610
5-амино- пиримидин	3399*	—	4.22	3485*	—	3.29*	106.0	11.052	1.22	0.25	—

* Рассчитаны по данным других авторов с учетом поправочных коэффициентов.

Из табл. 1 видно, что спектральные характеристики полос поглощения валентных и деформационных колебаний аминогруппы существенно зависят от положения и числа гетероатомов в ароматическом кольце анилина. В ряду: анилин, 2-аминопиридин, 2-аминопиримидин введение атомов азота в анилиновое кольцо в ортоположении относительно аминогруппы приводит к монотонному, в пределах ошибки эксперимента, повышению частот $\nu^s(\text{NH}_2)$ и $\nu^{\text{as}}(\text{NH}_2)$ валентных колебаний аминогруппы и увеличению интегральной интенсивности. По своим спектральным характеристикам 4-аминопиримидин находится между 2-аминопиридином и 2-аминопиримидином, что вполне согласуется с его молекулярной структурой. В ряду: анилин, 3-аминопиридин, 5-аминопиримидин, где атомы азота находятся в метоположении относительно аминогруппы, спектральные характеристики веществ меняются совсем незначительно. Эти результаты находятся в согласии с утверждением о том, что положение 5 в пиримидиновом цикле обладает повышенной «ароматичностью».

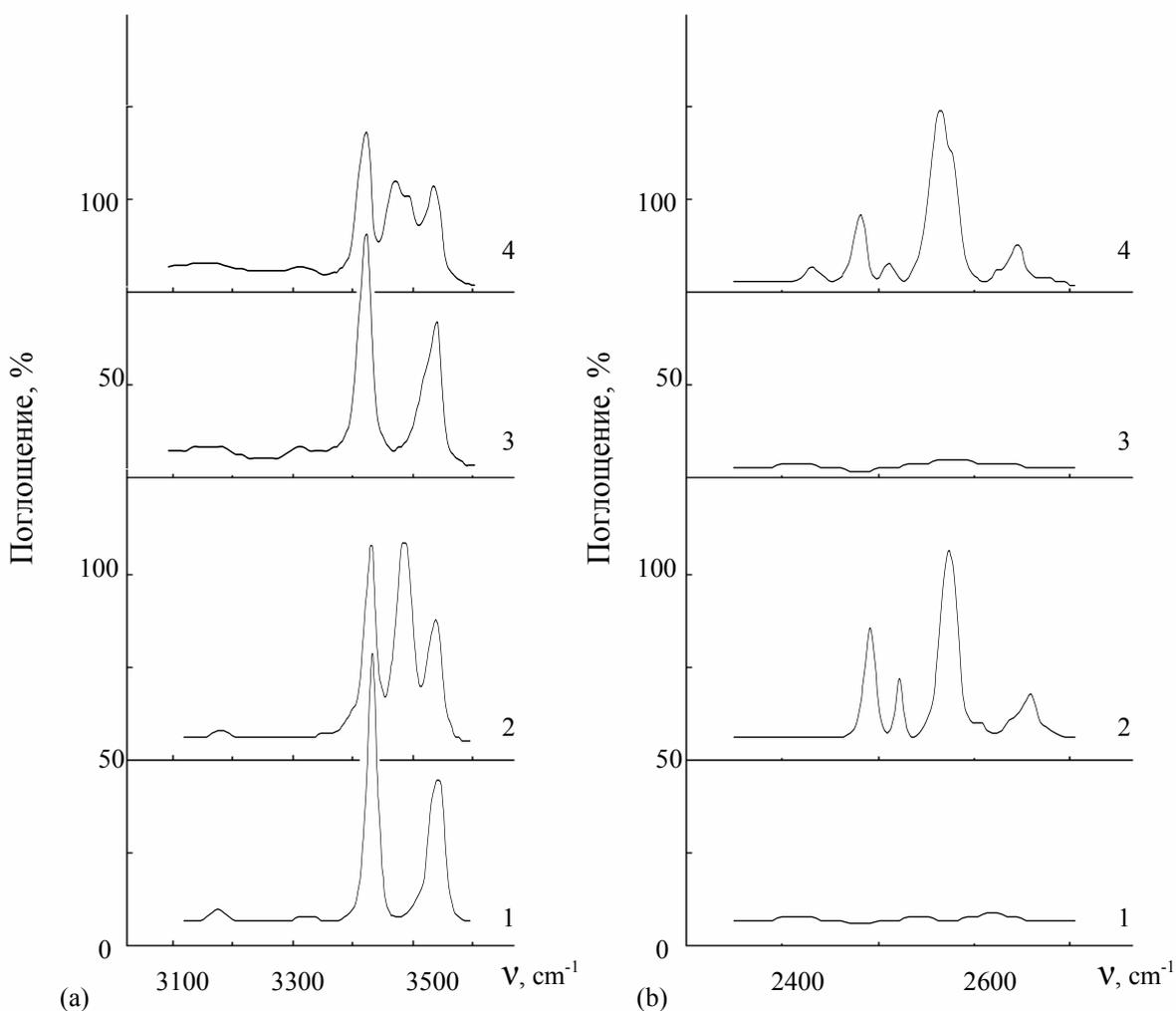


Рис. 3. Полосы поглощения аминопиримидинов, содержащих недеутерированные и дейтерированные аминогруппы. (1,2) 2-аминопиримидин ($C = 0.005 \text{ M}$), (3,4) 4-аминопиримидин ($C = 0.004 \text{ M}$).

Исследование спектров недеутерированных R-NH₂ и частично дейтерированных (R-NHD, R-ND₂) аминопиримидинов в CCl₄, рис. 3, показывает, что полосы поглощения $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{ND})$ изотопических молекул R-NHD 4-аминопиримидина имеют дублетную структуру. Это свидетельствует о том, что NH-связи аминогруппы 4-аминопиримидина неэквивалентны. Величина дублетного расщепления для полосы $\nu(\text{NH})$ составляет 19 см⁻¹, а для полосы $\nu(\text{ND})$ – порядка 12 см⁻¹.

На основании шестикоординатной модели R-NH₂, для свободных молекул аминопиримидинов в CCl₄ были решены колебательная и электрооптическая задачи. Расчет производился с привлечением частот валентных и деформационных колебаний аминогруппы в изотопических молекулах R-NH₂, R-NHD, R-ND₂. Для молекул 4-аминопиримидина задачи были решены с учетом динамической и электрооптической неэквивалентности NH-связей аминогруппы.

Для свободных молекул аминопиримидинов в CCl₄ получены следующие линейные зависимости:

Между спектральными моментами $M_s^{(1)}$, $M_{as}^{(1)}$ и параметром $(K(\text{NH}))^{1/2}$:

$$M_s^{(1)} = 0.7413 (K(\text{NH}))^{1/2} + 934.2 ; \quad n = 3, r = 0.9963 \quad (1)$$

$$M_{as}^{(1)} = 1.3112 (K(\text{NH}))^{1/2} - 873.9 ; \quad n = 3, r = 1.0000 \quad (2)$$

Между спектральной разностью $\Delta M^{(1)} = M_{as}^{(1)} - M_s^{(1)}$ и величиной валентного угла $\gamma(\text{HNN})$:

$$\Delta M^{(1)} = 3.936 \gamma(\text{HNN}) - 331.7 ; \quad n = 3, r = 0.9961 \quad (3)$$

Между электрооптическими параметрами аминогруппы и параметром $(K(\text{NH}))^{1/2}$:

$$\partial\mu/\partial q = 0.01481 (K(\text{NH}))^{1/2} - 48.0 ; \quad n = 3, r = 0.9846 \quad (4)$$

$$\partial\mu/\partial q' = 0.004915 (K(\text{NH}))^{1/2} - 16.1 ; \quad n = 3, r = 0.9936 \quad (5)$$

Подобные корреляции были получены ранее для аминопиридинов. Сравнение аналогичных соотношений для аминопиридинов и аминопиримидинов показывает, что введение второго атома азота в ароматическое кольцо мало влияет на изменение параметров уравнений линейной регрессии (1-5).

Нами были проведены квантовомеханические расчеты распределения атомных зарядов на фрагменте C-NH₂ молекул аминопиримидинов. При расчетах использовались методы AM1, PM3, DFT-B3LYP/6-31G** и ab initio MP2/6-31G**. Все методы, кроме PM3, предсказывают качественно схожее распределение зарядов на атомах фрагмента C-NH₂ молекул аминопиримидинов.

Анализ зарядов на атомах N₁ и N₂ аминогруппы в двух симметричных молекулах 2- и 5-аминопиримидинах показывает, что избыточный положительный заряд на атомах N уменьшается при переходе от 2-аминопиримидина к 5-аминопиримидину. Атомы N₁ и N₂ 4-аминопиримидина имеют различный избыточный положительный заряд. Этот факт служит дополнительным аргументом в пользу неэквива-

лентности NH-связей аминогруппы в молекуле 4-аминопиримидина. Стоит заметить, что избыточный положительный заряд на атоме N_2 4-аминопиримидина выше, а на атоме N_1 ниже, чем заряды на аналогичных атомах N аминогруппы в 2- и 5-аминопиримидинах.

Из сказанного следует, что протонодонорная способность аминогруппы в комплексах состава 1:1 с межмолекулярной водородной связью с различными протоноакцепторами должна уменьшаться в ряду 4-, 2-, 5-аминопиримидин. Этот вывод, основанный на результатах квантовомеханических расчетов, подтверждается экспериментальным путем.

В § 3.3 исследуются комплексы с Н-связью состава 1:1 и 1:2 аминопиримидинов с различными протоноакцепторами, рис. 4. Полосы поглощения $\nu_c(\text{NH})$ комплексов состава 1:1 расположены в спектре ниже 3400 см^{-1} , и имеют сложную структуру из-за резонанса Ферми. В дальнейшем, для удобства, будем говорить о ферирезонансном дублете $\nu_c(\text{NH})$ и $2\delta(\text{HNH})$, учитывая, что влияние обертона кольца на перераспределение интенсивности полосы $\nu_c(\text{NH})$ значительно слабее.

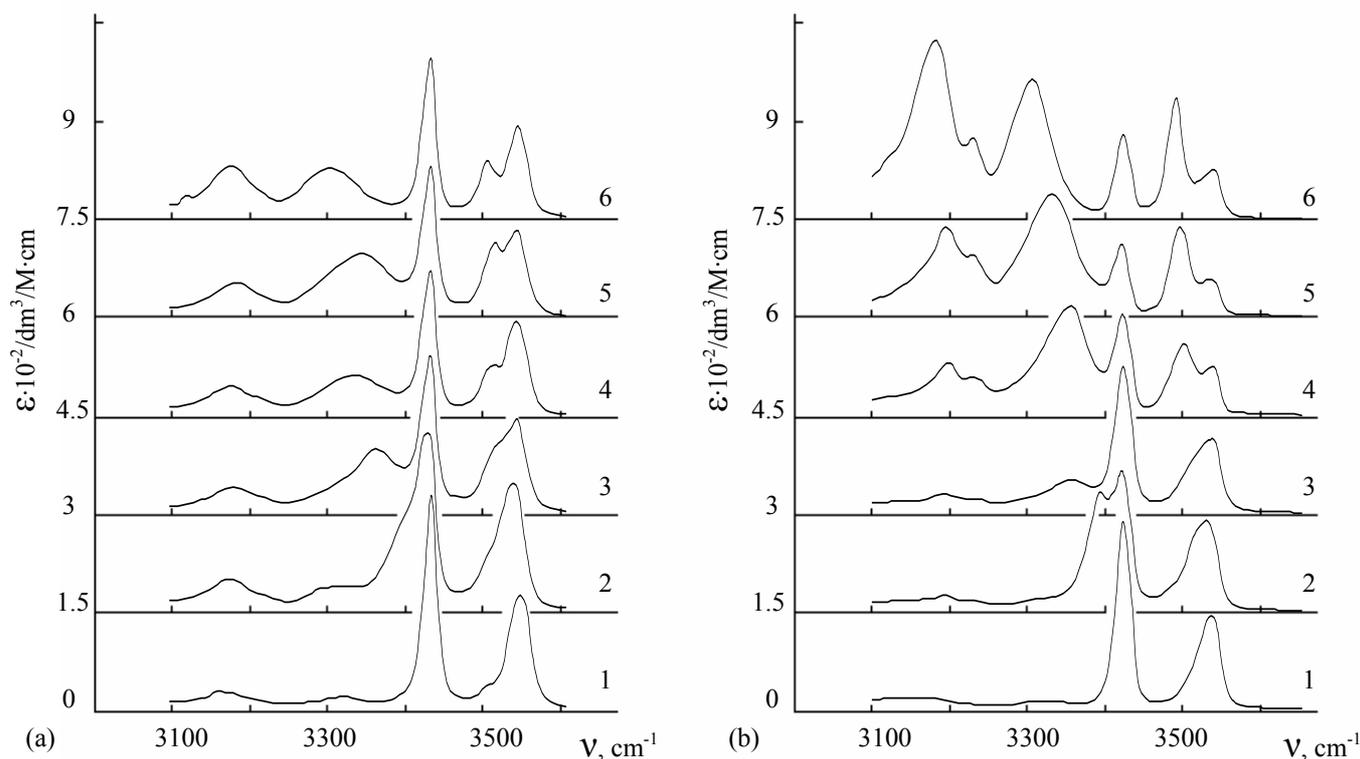


Рис. 4. Полосы поглощения валентных колебаний 2-аминопиримидина (а) и 4-аминопиримидина (б) в комплексах с Н-связью состава 1:1 с различными протоноакцепторами в CCl_4 ($C_D = 0.015 \text{ M}$). 1: CCl_4 ; 2: $\text{CH}_3\text{CN} - 1.00 \text{ M}$; 3: ТГФ - 0.30 M ; 4: ДМФА - 0.25 M ; 5: ДМСО - 0.25 M ; 6: ГМФА - 0.06 M .

Определены спектральные характеристики полос поглощения $\nu_c(\text{NH})$ и $\nu_f(\text{NH})$ комплексов состава 1:1 аминопиримидинов с различными протоноакцепторами. По мере увеличения силы акцептора в ряду: диоксан, ТГФ, ДМФА, ДМСО, ГМФА полосы поглощения $\nu_c(\text{NH})$ и $\nu_f(\text{NH})$ аминопиримидинов испытывают значительный низкочастотный сдвиг. Интегральная интенсивность полос $\nu_c(\text{NH})$ увеличивается, причем, для 4-аминопиримидина она на 20-30 % выше, чем для 2-аминопиримидина. Изучено влияние температуры на контуры полос поглощения валентных колебаний аминогруппы молекул 2- и 4-аминопиримидинов, связанных Н-связью в комплексах состава 1:1 с протоноакцепторами.

В рамках модели R-NH₂ валентно-силового поля для комплексов состава 1:1 2- и 4-аминопиримидинов с протоноакцепторами решены колебательная и электрооптическая задачи. Определены динамические постоянные $K_1(\text{NH})$, $K_2(\text{NH})$ и электрооптические параметры $\partial\mu_1/\partial q_1$, $\partial\mu_2/\partial q_2$, $\partial\mu_i/\partial q_j$ ($i, j = 1, 2; i \neq j$).

Между спектральными, динамическими и электрооптическими характеристиками аминогруппы аминопиримидинов в комплексах состава 1:1 имеют место линейные корреляции:

$$M_c^{(1)}(1:1) = 0.89703 (K_1(\text{NH}))^{1/2} + 432.3; \quad n = 6, r = 0.9570 \quad (6)$$

$$\partial\mu_1/\partial q_1(1:1) = -0.00540 (K_1(\text{NH}))^{1/2} + 21.2; \quad n = 6, r = 0.9312 \quad (7)$$

Сравнение зависимостей (6,7) для аминопиримидинов и аналогичных корреляций для аминопиридинов показывает, что спектральные моменты $M_c^{(1)}(1:1)$ аминопиримидинов менее чувствительны к изменению динамической постоянной $K_1(\text{NH})$, чем у аминопиридинов.

Термодинамические характеристики – изменение энтальпии $-\Delta H_1$, энтропии ΔS и константы равновесия K_{298} для комплексов состава 1:1 анилина, аминопиридинов и аминопиримидинов с протоноакцепторами представлены в табл. 2.

Из таблицы видно, что увеличение числа атомов азота в ароматическом кольце приводит к увеличению энтальпии $-\Delta H_1$ Н-связанных комплексов состава 1:1, т.е. энергия водородной связи в ряду: анилин, аминопиридин, аминопиримидин возрастает. При этом энтальпия комплексов состава 1:1 более чувствительна к положению аминогруппы в пиримидиновом кольце, чем в пиридиновом. Константы равновесия K_{298} для комплексов (1:1) аминопиримидинов с протоноакцепторами, напротив, по своим значениям ближе к анилинам, чем к аминопиридинам. Приведенные в табл. 2 данные количественно подтверждают вывод о том, что 4-аминопиримидин является более сильным донором протона, чем 2-аминопиримидин.

Таблица 2.

Термодинамические характеристики комплексов с Н-связью состава 1:1 анилина, аминопиридинов и аминопиридинов с различными протоноакцепторами в CCl_4 .

Соединение	Протоно-акцептор	$-\Delta H_{1 \text{ эксп}}$ (ккал M^{-1})	$-\Delta S$ (кал $\text{M}^{-1} \text{K}^{-1}$)	K_{298} ($\text{дм}^3 \text{M}^{-1}$)
Анилин	ДМФА	2.2	6.0	3.5
	ДМСО	3.0	6.5	4.3
	ГМФА	3.6	9.2	5.5
2-амино-пиридин	ДМФА	3.0	6.2	6.5
	ДМСО	3.2	7.4	7.1
	ГМФА	3.9	6.9	21.6
3-амино-пиридин	ДМФА	3.1	6.3	8.5
	ДМСО	3.5	7.1	9.4
	ГМФА	4.1	7.4	25.1
2-амино-пиримидин	Диоксан	4.4	14.0	1.5
	ТГФ	4.1	12.9	1.5
	ДМФА	3.5	10.0	2.3
	ДМСО	4.5	12.5	3.6
	ГМФА	6.4	17.8	6.5
4-амино-пиримидин	ДМФА	5.9	8.1	6.1
	ДМСО	6.4	9.3	9.2
	ГМФА	7.5	8.9	38.5

На рис. 5 представлены спектры аминопиримидинов в апротонных растворителях. В таких условиях образуются, как правило, комплексы состава 1:2. С увеличением силы Н-связи (1:2) в ряду протоноакцепторов: CH_3CN , диоксан, ТГФ, ДМФА, ДМСО, ГМФА наблюдается все большее перекрывание высокочастотной компоненты $\nu_c^s(\text{NH}_2)$ фермирезонансного дублета с полосой $\nu_c^{as}(\text{NH}_2)$ комплексов состава 1:2. Вследствие этого спектральные характеристики полос $\nu_c^s(\text{NH}_2)$ и $\nu_c^{as}(\text{NH}_2)$ для комплексов аминопиримидинов с сильными протоноакцепторами не определялись.

Для комплексов состава 1:2 аминопиримидинов с протоноакцепторами так же решены колебательная и электрооптическая задачи. Определены валентные углы $\gamma(\text{HNH})$, динамические постоянные $K(\text{NH})$ и электрооптические параметры $\partial\mu/\partial q$ и $\partial\mu/\partial q'$ комплексов 1:2.

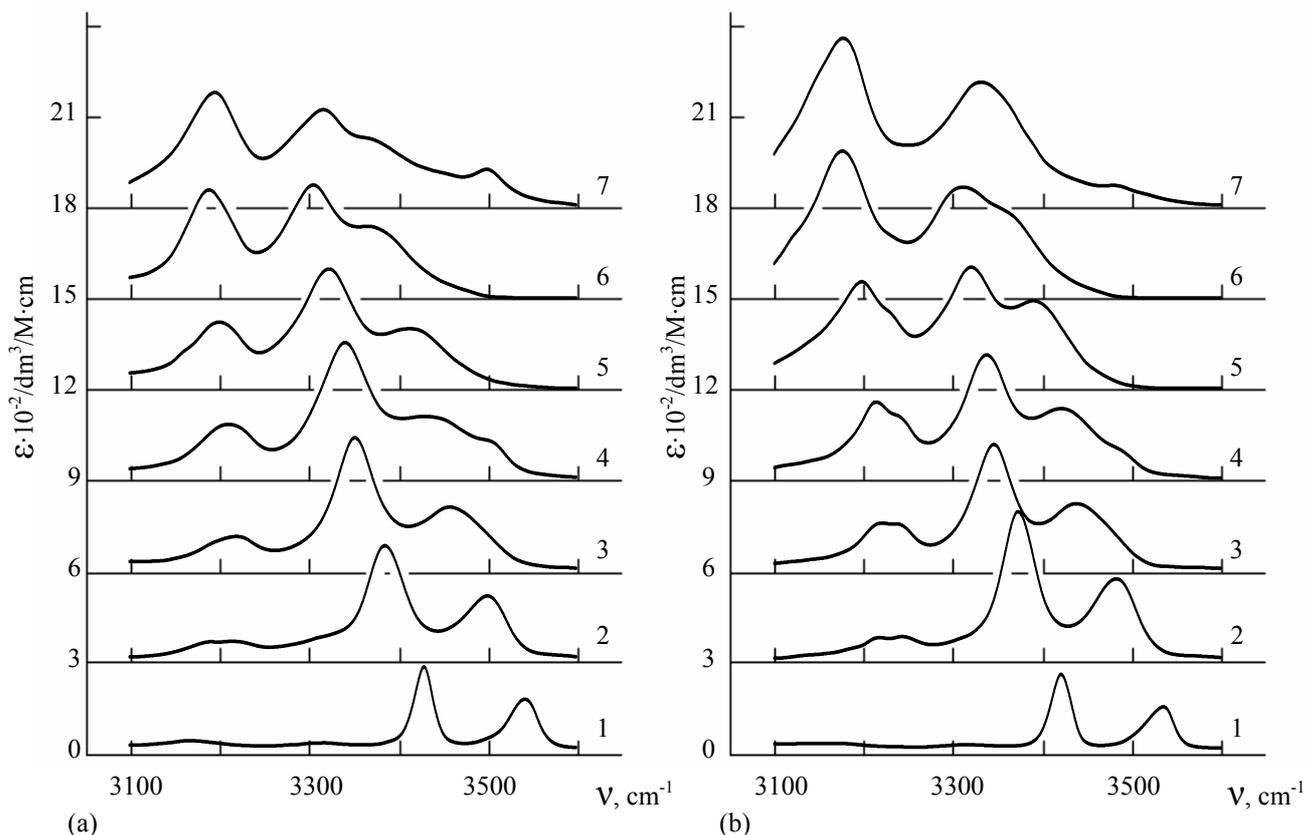


Рис. 5. Полосы поглощения валентных колебаний аминогруппы 2-аминопириимидина (а) и 4-аминопириимидина (b) в комплексах с Н-связью состава 1:2 с различными протоноакцепторами. 1: CCl_4 (0.015 M); 2: CH_3CN (0.25 M/0.20 M) 3: ТГФ (0.25 M /0.20 M); 4: Диоксан (0.25 M/0.20 M); 5: ДМФА (0.35 M); 6: ДМСО (0.35 M); 7: ГМФА (0.50 M). $T = 298 \text{ K}$.

Как и в случае свободных молекул, для комплексов состава 1:2 имеют место линейные корреляции между спектральными, геометрическими, динамическими и электрооптическими характеристиками:

$$M_s^{(1)}(1:2) = 1.0651 (K_1(\text{NH}))^{1/2} - 169.3 ; \quad n = 9, r = 0.9970 \quad (8)$$

$$M_{as}^{(1)}(1:2) = 1.0347 (K_1(\text{NH}))^{1/2} + 73.0 ; \quad n = 9, r = 0.9969 \quad (9)$$

$$\Delta M^{(1)}(1:2) = 2.7509 \gamma(\text{HNH}) - 194.8 ; \quad n = 9, r = 0.9334 \quad (10)$$

$$\partial\mu/\partial q(1:2) = -0.01146 (K(\text{NH}))^{1/2} + 41.6 ; \quad n = 9, r = 0.8323 \quad (11)$$

$$\partial\mu/\partial q'(1:2) = -0.00739 (K(\text{NH}))^{1/2} + 26.1 ; \quad n = 9, r = 0.7531 \quad (12)$$

Установленные корреляционные соотношения имеют практическое значение, поскольку позволяют находить важные характеристики молекул на основе доступных измерений в ИК-области спектра.

В четвертой главе изучено влияние хлорзаместителей на протонодонорную способность в Н-связи и характеристики аминогруппы аминопириимидинов. Объектами исследования были 2-амино-4-хлор-6-метилпириимидин и 2-амино-4,6-дихлорпириимидин.

§ 4.1 посвящен изучению свободных молекул хлорзамещенных аминопиримидинов. На рис. 6 представлена зависимость от концентрации контуров полос поглощения валентных колебаний аминогруппы 2-амино-4-хлор-6-метилпиримидина в CCl_4 . Как видно из рисунка, с увеличением концентрации вещества в растворе интенсивность полос $\nu_c(\text{NH})$ и $\nu_f(\text{NH})$ заметно возрастает. К сожалению, из-за ограничения по растворимости хлорзамещенных аминопиримидинов в CCl_4 , не удалось исследовать комплексы (1:1) самоассоциатов этих соединений. Однако, учитывая, что спектральная разность $\Delta M = M_s^{(1)} - M_c^{(1)}$ для самоассоциатов по своей величине близка к аналогичному параметру для комплексов (1:1) с ТГФ и ДМФА, можно предположить, что по своим протоноакцепторным свойствам хлорзамещенные 2-аминопиримидины близки к ТГФ и ДМФА.

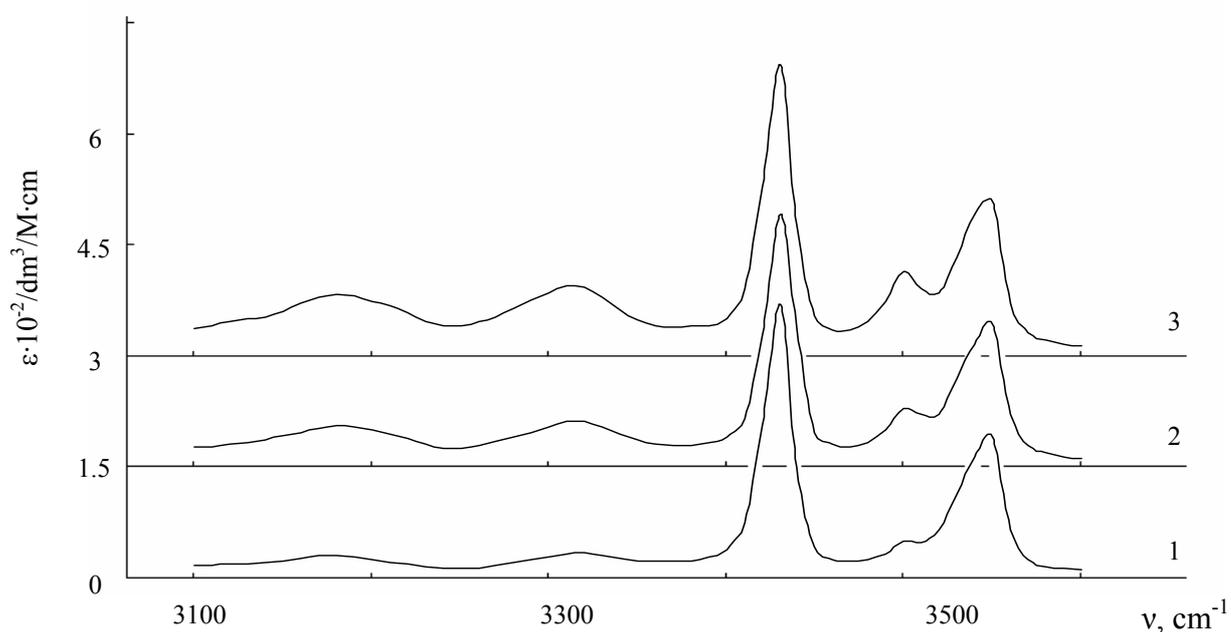


Рис. 6. Зависимость контуров полос поглощения валентных колебаний аминогруппы 2-амино-4-хлор-6-метилпиримидина от концентрации вещества в CCl_4 ($T = 298 \text{ K}$).
1: $C = 0.005 \text{ M}$; 2: $C = 0.010 \text{ M}$; 3: $C = 0.015 \text{ M}$;

Установлено, что при концентрации раствора порядка 10^{-3} M хлорзамещенные аминопиримидины практически не подвержены самоассоциации, поэтому изучение зависимости контуров полос поглощения от температуры и исследование спектров дейтероаналогов производилось при этой концентрации.

В § 4.2 исследованы комплексы состава 1:1 и 1:2 хлорзамещенных 2-аминопиримидинов с протоноакцепторами. Были определены спектральные характеристики полос поглощения комплексов с Н-связью (1:1), табл. 3, а так же исследована их зависимость от температуры.

Таблица 3.

Спектральные характеристики полос поглощения валентных колебаний аминокетимидинов состава 1:1 хлорзамещенных 2-аминопиримидинов с различными протоноакцепторами в CCl₄ (T = 298).

Соединение	Протоно-акцептор	v _f (HN)		Положение максимумов полос поглощения в области Ферми-резонанса (см ⁻¹)			v _c (NH)		
		v _f (см ⁻¹)	B _f ·10 ⁻³ (дм ³ М ⁻¹ см ⁻²)				M _c ⁽¹⁾ (см ⁻¹)	2(M _c ⁽²⁾) ^{1/2} (см ⁻¹)	B _c ·10 ⁻³ (дм ³ М ⁻¹ см ⁻²)
2-амино-пиримидин	CH ₃ CN	—	—	3176*	—	—	—	—	—
	Диоксан	3514	6.14	3179	3363	3305	169.1	31.22	
	ТГФ	3509	6.49	3179	3340	3275	165.5	34.43	
	ДМФА	3510	6.86	3186	3345	3293	164.8	40.58	
	ДМСО	3505	7.65	3182	3318	3276	149.3	45.55	
	ГМФА	3504	8.32	3177	3302	3244	150.0	50.59	
2-амино-4-хлор-6-метил-пиримидин	CH ₃ CN	—	—	3194*	3392*	—	—	—	
	Диоксан	3519	10.78	3192	3218	3352	3320	137.9	57.53
	ТГФ	3513	10.34	3193	3212	3331	3285	153.6	62.43
	ДМФА	3510	10.99	3187	3207	3334	3287	162.7	53.85
	ДМСО	3507	10.69	3185	3212	3312	3258	158.4	62.05
	ГМФА	3504	10.32	3172	3293	3225	160.7	68.41	
2-амино-4,6-дихлор-пиримидин	CH ₃ CN	—	—	3188*	3221	3382*	—	—	—
	Диоксан	3512	13.84	3187	3219	3335	3303	139.0	83.31
	ТГФ	3510	13.30	3187	3213	3322	3279	151.3	87.15
	ДМФА	3507	13.06	3181	3213	3320	3270	163.0	89.95
	ДМСО	3503	13.56	3175	3209	3297	3217	176.6	102.84
	ГМФА	3500	10.84	3147	3283	3170	183.1	106.22	

* - отмечены величины, для которых ошибка превышает среднюю при определении аналогичных величин для других комплексов.

Как правило, при ассоциации анилинов с различными протоноакцепторами в ряду: CH_3CN , диоксан, ТГФ, ДМФА, ДМСО, ГМФА диоксан и ТГФ проявляют себя как слабые протоноакцепторы. Однако, при ассоциации аминопиримидинов и хлорзамещенных аминопиримидинов с ТГФ положение первого спектрального момента $M_c^{(1)}$ и интегральная интенсивность полос $\nu_c(\text{NH})$ комплексов близки по значению с аналогичными величинами для комплексов с ДМФА или ДМСО, табл. 3. Энтальпия водородной связи $-\Delta H_1$ в комплексах состава 1:1 2-аминопиримидинов с ТГФ так же, как правило, выше энтальпии процесса образования комплексов с ДМФА, табл. 4. Эти факты, а так же анализ полученных динамических и электрооптических параметров комплексов с Н-связью подтверждает предположение о том, что при ассоциации хлорзамещенных 2-аминопиримидинов с ТГФ заметный вклад в механизм образования комплексов вносит перенос заряда по водородному мостику от одной молекулы к другой.

Таблица 4.

Термодинамические характеристики комплексов с Н-связью состава 1:1 и 1:2 хлорзамещенных 2-аминопиримидинов с различными протоноакцепторами в CCl_4 .

Соединение	Протоно-акцептор	α	$-\Delta H_1 = \alpha \Delta V^{1/2}$ (ккал M^{-1})	$-\Delta H_{1\text{эксп}}$ (ккал M^{-1})	$-\Delta S$ (кал $\text{M}^{-1} \text{K}^{-1}$)	K_{298} ($\text{дм}^3 \text{M}^{-1}$)	$-\Delta H_2$ (ккал M^{-1})
2-амино-пиримидин	Диоксан	5.0	3.6	4.4	14.0	1.51	2.8
	ТГФ		4.0	4.1	12.9	1.52	2.8
	ДМФА		4.7	3.5	10.0	2.31	2.3
	ДМСО		5.2	4.5	12.5	3.55	2.5
	ГМФА		5.7	6.4	17.8	6.53	—
2-амино-4-хлор-6-метил-пиримидин	Диоксан	2.5	3.0	2.5	8.8	0.86	1.0
	ТГФ		3.2	3.3	10.4	1.48	1.6
	ДМФА		3.0	3.0	7.7	3.46	1.9
	ДМСО		3.4	3.4	7.3	7.63	—
	ГМФА		3.6	4.1	8.2	16.07	—
2-амино-4,6-дихлор-пиримидин	Диоксан	2.1	3.3	2.6	8.5	1.13	1.0
	ТГФ		3.4	2.5	11.3	1.33	—
	ДМФА		3.7	3.5	8.7	4.63	—
	ДМСО		4.0	4.3	8.9	15.26	—
	ГМФА		4.1	4.9	8.9	42.11	—

Для проверки этого предположения нами были произведены квантовомеханические исследования параметров свободных молекул и комплексов с Н-связью состава 1:1 2-аминопиримидина с протоноакцепторами в приближении DFT – B3LYP/6-31⁺G**. Как показал расчет распределения зарядов, на свободных и связанных Н-связью молекулах 2-аминопиримидина и протоноакцепторов в комплексах состава 1:1 действительно имеет место перенос заряда от одной молекулы к другой, табл. 5.

Таблица 5.

Распределение зарядов (в ед. заряда электрона e) на фрагментах свободных и связанных Н-связью (1:1) молекул 2-аминопиримидина (2-apmd) с различными протоноакцепторами и дипольные моменты комплексов μ_c .

Комплексы с Н-связью состава 1:1	2-аминопиримидин		Акцептор протона	μ_c (D)
	-C ₄ H ₃ N ₂	-NH ₂		
2-apmd	-0.085551	0.085551	—	$\mu_0 = 0.577$
2-apmd - Диоксан	-0.076783	0.099047	-0.022324	4.621
2-apmd - ТГФ	-0.127416	0.107763	0.019654	2.396
2-apmd - ДМФА	-0.089840	0.078002	0.011838	4.702
2-apmd - ДМСО	-0.142515	0.113432	0.029082	4.692
2-apmd - ГМФА	-0.137775	0.129073	0.008702	4.666

В области 3600-3100 см⁻¹ были исследованы спектры полос поглощения комплексов состава 1:2 хлорзамещенных 2-аминопиримидинов с различными протоноакцепторами. Установленные нами корреляции между спектральными, геометрическими, динамическими и электрооптическими характеристиками аминогруппы в комплексах состава 1:2 имеют вид:

$$M_s^{(1)}(\text{free}, 1:2) = 1.1325 (K_1(\text{NH}))^{1/2} - 384.7 ; \quad n = 8, r = 0.9995 \quad (13)$$

$$M_{as}^{(1)}(\text{free}, 1:2) = 0.9470 (K_1(\text{NH}))^{1/2} + 355.2 ; \quad n = 8, r = 0.9997 \quad (14)$$

$$\Delta M^{(1)}(\text{free}, 1:2) = 3.0332 \gamma(\text{HNH}) - 229.6 ; \quad n = 8, r = 0.9980 \quad (15)$$

$$\partial\mu/\partial q(1:2) = -0.0196 (K(\text{NH}))^{1/2} + 68.3 ; \quad n = 6, r = 0.9535 \quad (16)$$

$$\partial\mu/\partial q'(1:2) = -0.0061 (K(\text{NH}))^{1/2} + 21.7 ; \quad n = 6, r = 0.8692 \quad (17)$$

Сравнивая приведенные соотношения с аналогичными для незамещенного 2-аминопиримидина (8–12), можно отметить, что угол наклона прямых $M_s^{(1)}(1:2)$, $\partial\mu/\partial q(1:2)$ и $\Delta M_c^{(1)}(1:2)$ хлорзамещенных аминопиримидинов несколько больше, чем для незамещенного 2-аминопиримидина, то есть параметры $M_s^{(1)}$, $\partial\mu/\partial q$ более чувстви-

тельны к изменению динамической постоянной $K_1(\text{NH})$, а величина $\Delta M^{(1)}$ – к изменению валентного угла $\gamma(\text{HNH})$.

В пятой главе рассматривалось влияние метокси- и нитрозамещения на параметры аминогруппы свободных (§ 5.1) и связанных Н-связью в комплексах различного состава (§ 5.2) молекул 2-аминопиримидина. В качестве объектов для исследования были выбраны 2-амино-4,6-диметоксипиримидин и 2-амино-5-нитропиримидин.

В табл. 6 приведены спектральные характеристики полос поглощения $\nu^s(\text{NH}_2)$ и $\nu^{\text{as}}(\text{NH}_2)$ исследуемых соединений и некоторых других ароматических аминов в CCl_4 . Их сравнение позволяет судить о влиянии заместителей в ароматическом кольце на спектральные характеристики полос поглощения валентных колебаний аминогруппы.

Таблица 6.

Спектральные характеристики полос поглощения валентных колебаний $\nu^s(\text{NH}_2)$ и $\nu^{\text{as}}(\text{NH}_2)$ аминогруппы диметокси- и нитрозамещенных анилинов, аминопиридинов и аминопиримидинов в CCl_4 (T=298 K).

Соединение	$\nu^s(\text{NH}_2)$			$\nu^{\text{as}}(\text{NH}_2)$		
	$M^{(1)}(\nu^s)$, (см^{-1})	$2(M^{(2)})^{1/2}$, ($\Delta\nu_{1/2}^s$), (см^{-1})	$B \cdot 10^{-3}$, ($\text{дм}^3\text{М}^{-1}$ см^{-2})	$M^{(1)}(\nu^{\text{as}})$, (см^{-1})	$2(M^{(2)})^{1/2}$, ($\Delta\nu_{1/2}^{\text{as}}$), (см^{-1})	$B \cdot 10^{-3}$, ($\text{дм}^3\text{М}^{-1}$ см^{-2})
Анилин	3393	28	2.86	3476	38	2.91
4-нитроанилин	(3416)	(22)	8.81	(3511)	(32)	3.96
3-метоксианилин	3394 (3396)	34 (26)	3.23	3480 (3482)	47 (37)	3.31
2-аминопиримидин	3410	32	5.89	3509	39	5.11
2-амино-5- нитропиримидин	3421 (3425)	33 (20)	12.00	3528 (3538)	41 (31)	6.18
2-амино- пиримидин	3430 (3432)	31 (20)	8.92	3540 (3544)	38 (30)	7.26
2-амино-5-нитро- пиримидин	3430 (3435)	27 (16)	16.75	3549 (3553)	25 (18)	8.14
2-амино-4,6- диметокси- пиримидин	3434 (3436)	30 (21)	8.42	3544 (3547)	37 (30)	7.39

* - в скобках указаны частоты и полуширины, определенные непосредственно со спектра.

Как видно из таблицы, при увеличении числа гетероатомов в фенильном радикале анилина чувствительность частот валентных колебаний к нитрозамещению в параположении относительно аминогруппы значительно снижается. В то же время, интегральная интенсивность полос поглощения $\nu^s(\text{NH}_2)$ и $\nu^{as}(\text{NH}_2)$ в ряду: 4-нитроанилин, 2-амино-5-нитропиридин, 2-амино-5-нитропиримидин сильно возрастает.

На примере приведенных в табл. 6 соединений можно сказать, что метоксизаместители в метаположении относительно аминогруппы в исследованных ароматических аминах очень слабо влияют как на частоты колебаний, так и на интегральные интенсивности полос поглощения аминогруппы.

Исследование комплексов состава 1:1 замещенных аминопиримидинов показало, что интегральная интенсивность полос поглощения комплексов с ТГФ и диоксаном выше, чем комплексов с ДМФА. Как и в случае хлорзамещенных аминопиримидинов, здесь, на наш взгляд, существенную роль играет вклад в механизм образования комплексов переноса заряда по водородному мостику от одной молекулы к другой.

Таблица 7.

Распределение зарядов на фрагментах R-NH₂ свободных и связанных Н-связью (1:1) с различными протоноакцепторами молекул 2-амино-4,6-диметоксипиримидина (2А-4,6dМО-pmd).

Комплексы с Н-связью состава 1:1	Донор протона		Акцептор протона		q
	q(R)	$\delta q(\text{R})$	q(NH ₂)	$\delta q(\text{NH}_2)$	
2А-4,6dМО-pmd в ССl ₄	0.079710	—	-0.079710	—	—
Диоксан	0.062548	-0.017162	-0.080820	-0.001110	0.018272
ТГФ	0.022403	-0.057307	-0.048550	0.031160	0.026147
ДМФА	0.034336	-0.045374	-0.072878	0.006832	0.038542
ДМСО	0.041814	-0.037896	-0.064059	0.015651	0.022215

Квантовомеханические расчеты свободных и связанных Н-связью (1:1) молекул замещенных аминопиримидинов в приближении DFT-B3LYP/6-31G** подтвердили это предположение. В табл. 7 приведено распределение электронной плотности (в ед. заряда электрона) на фрагменте R-NH₂ комплексов 2-амино-4,6-диметоксипиримидина с протоноакцепторами. Согласно приведенным расчетам на молекулах – акцепторах протона появляется избыточный положительный заряд, что свидетельст-

вует в пользу предположения об определенном вкладе в процесс комплексообразования переноса заряда по водородному мостику от молекулы – акцептора к молекуле – донору протона. При этом изменения зарядов на фрагментах R и NH₂ протонодонора зависят от свойств протоноакцептора. Наибольшие изменения зарядов наблюдаются при ассоциации с ТГФ.

Решение колебательной и электрооптической задач для комплексов состава 1:2 исследуемых соединений с протоноакцепторами позволило установить следующие соотношения:

$$M_s^{(1)}(\text{free}, 1:2) = 1.1368 (K_1(\text{NH}))^{1/2} - 400.7 ; \quad n = 9, r = 0.9994 \quad (18)$$

$$M_{as}^{(1)}(\text{free}, 1:2) = 0.9416 (K_1(\text{NH}))^{1/2} + 374.6 ; \quad n = 9, r = 0.9992 \quad (19)$$

$$\Delta M^{(1)}(\text{free}, 1:2) = 2.9952 \gamma(\text{HNH}) - 224.7 ; \quad n = 9, r = 0.9970 \quad (20)$$

$$\partial\mu/\partial q(\text{free}, 1:2) = -0.0187 (K(\text{NH}))^{1/2} + 65.3 ; \quad n = 9, r = 0.9406 \quad (21)$$

$$\partial\mu/\partial q'(\text{free}, 1:2) = -0.0092 (K(\text{NH}))^{1/2} + 31.9 ; \quad n = 9, r = 0.8108 \quad (22)$$

При сравнении приведенных выше соотношений с аналогичными (8-12) для аминопиримидинов и (13-17) для хлорзамещенных аминопиримидинов видно, что корреляции $M_s^{(1)}$, $M_{as}^{(1)}$ и $\Delta M^{(1)}$ довольно схожи для всех замещенных 2-аминопиримидинов, тогда как выражения для $\partial\mu/\partial q$ (1:2) и $\partial\mu/\partial q'$ заметно отличаются, что подтверждает большую чувствительность электрооптических параметров аминогруппы к структурным изменениям в молекулах по сравнению со спектральными характеристиками $M_s^{(1)}$, $M_{as}^{(1)}$ и $\Delta M^{(1)}$ свободных молекул и комплексов с водородными связями состава 1:2.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Изучены спектральные проявления водородной связи в комплексах состава 1:1 и 1:2 на полосах поглощения валентных и деформационных колебаний аминогруппы семи аминопиримидинов при ассоциации с различными протоноакцепторами, определены спектральные моменты полос поглощения свободных и связанных Н-связью молекул.
2. В интервале 280 – 330 К исследована температурная зависимость спектральных характеристик $M^{(0)}$, $M^{(1)}$ и $2(M^{(2)})^{1/2}$ мономерных молекул и комплексов с Н-связью состава 1:1 с различными протоноакцепторами. Определены параметры уравнений линейной регрессии $Y = aT + b$ ($Y = M^{(0)}$, $M^{(1)}$, $2(M^{(2)})^{1/2}$).
3. Для комплексов состава 1:1 исследована температурная зависимость константы равновесия процесса комплексообразования и на основании уравнения Вант-Гоффа вычислены термодинамические характеристики комплексов состава 1:1

аминопиримидинов и их замещенных с различными протоноакцепторами в CCl_4 . Для комплексов состава 1:2 энтальпия Н-связи определялась по «правилу интенсивностей» А.В. Иогансена.

4. В рамках шестикоординатной модели R-NH₂ для свободных и связанных Н-связью (1:1 и 1:2) молекул решены колебательная и электрооптическая задачи. Определены валентные углы $\gamma(\text{HNN})$, динамические постоянные $K(\text{NH})$, электрооптические параметры $\partial\mu/\partial q$ (производная дипольного момента по длине связи) и $\partial\mu/\partial q'$ (производная дипольного момента по длине соседней связи).
5. Между спектральными, геометрическими, динамическими, электрооптическими и энергетическими характеристиками аминогруппы свободных и связанных Н-связью (1:1 и 1:2) молекул установлены корреляционные соотношения, позволяющие определять важные параметры молекул по исследованиям полос поглощения валентных колебаний аминогруппы в ИК-области спектра. Показано, что некоторые из корреляционных соотношений имеют общий характер, тогда как другие зависят от положения, числа и рода заместителей в пиримидиновом цикле.
6. В приближении DFT-B3LYP/6-31G** и ab initio MP2/6-31⁺G** для свободных молекул и комплексов с Н-связью (1:1) исследуемых соединений с протоноакцепторами решена квантовомеханическая задача. Определены: геометрия молекул, спектральные характеристики аминогруппы (положение полос и интегральные интенсивности), дипольные моменты мономеров и комплексов, распределение зарядов на свободных и связанных молекулах доноров и акцепторов протона. Анализ результатов квантовомеханических расчетов позволил высказать предположение о существенной роли в процессе комплексообразования переноса заряда по водородному мостику.
7. Произведен сравнительный анализ экспериментальных данных и результатов расчета в рамках модели ВСП с одной стороны, с аналогичными данными, полученными в приближении DFT-B3LYP/6-31G** и ab initio MP2/6-31⁺G**. Установлено, что квантовомеханические методы правильно отражают тенденцию в изменении спектральных, геометрических и динамических характеристик аминогруппы в зависимости от положения, числа и рода заместителей. Показано, что современные квантовомеханические методы могут успешно использоваться при исследовании комплексов с водородными связями.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Креков С.А., Борисенко В.Е. Влияние характера и положения заместителя в ароматическом кольце 2-аминопиримидина на спектральные, геометрические, динамические и электрооптические характеристики аминогруппы: Тез.

- докл. Восьмая Всеросс. науч. конф. студентов-физиков и молодых ученых – Екатеринбург, 2002. – С. 592-593.
2. *Креков С.А., Борисенко В.Е.* Исследование влияния гетерозамещения в ароматическом кольце аминопиримидинов на геометрические, динамические, электрооптические и энергетические характеристики аминогруппы свободных и связанных водородной связью молекул: Мат. XL междунар. науч. студ. конф. «Студент и научно-технический прогресс» – Новосибирск, 2002. – С. 70.
 3. *Borisenko V.E., Krekov S.A., Guzemin A.G.* Hetero-substitution influence in aromatic ring of aniline of amino group characteristics in free and H-bonded molecules: Тез. докл. на междунар. конф. “Nowe metody w spektroskopii molekularnej” – Польша, Вроцлав, 2002. – P2.
 4. *Креков С.А., Борисенко В.Е.* Влияние заместителей в ароматическом кольце 2-аминопиримидина на протонодонную способность в комплексах с Н-связью 1:1 и 1:2: Тез. докл. Девятая Всеросс. науч. конф. студентов-физиков и молодых ученых – Красноярск, 2003. – С. 536-537.
 5. *Borisenko V.E., Krekov S.A., Guzemin A.G., Koll A.* The influence of hetero-substitution in the aromatic ring of amino pyrimidine on amino group characteristics in free and H-bonded molecules // J. Mol. Struct. – 2003. – Vol. 646. – P. 125-140.
 6. *Borisenko V.E., Krekov S.A., Fomenko M.Y.* Methoxy- and nitro substitution of 2-aminopyrimidine in H-bonded 1:1 and 1:2 complexes with various proton acceptors in solutions: Тез. докл. на междунар. конф. “Metody fizykochemiczne badania oddziaływan międzycząsteczkowych w układach biologicznych “ – Польша, Вроцлав, 2003. – P. 38-39.