

На правах рукописи

Колмаков Эдуард Эдуардович

**ГЕТЕРОЗАМЕЩЕННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ
В КОМПЛЕКСАХ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ
С РАЗЛИЧНЫМИ ПРОТОНОАКЦЕПТОРАМИ В РАСТВОРАХ.**

Специальность 02.00.04 - физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Тюмень - 2006

Работа выполнена на кафедре химической физики Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации.

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

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Ушкалова Валентина Николаевна

кандидат физико-математических наук
Третьяков Петр Юрьевич

Ведущая организация: Научно-исследовательский институт физики
им. В.А. Фока Санкт-Петербургского
государственного университета.

Защита состоится 23 ноября 2006 г. в 17:00 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.

Автореферат разослан “ 20 ” октября 2006 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
кандидат химических наук

Т.П. Котова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Гетероциклические ароматические амины играют важную роль в живой и неживой природе. Они участвуют в процессах жизнедеятельности как активные фрагменты природных соединений, находят широкое применение в производстве синтетических лекарственных препаратов, искусственных красителей, пластических масс, гербицидов, ядохимикатов.

Химическая активность гетероциклических ароматических аминов существенно зависит от природы, положения и числа гетероатомов в ароматическом кольце. Межмолекулярные взаимодействия ароматических аминов во многом определяются механизмом водородной связи, поэтому исследование особенностей этого механизма представляется актуальным.

В качестве объектов для исследования выбраны 2-аминопиразин, 3-амино-1,2,4-триазин, 2-аминотиазол и 2-аминобензотиазол.

Пиразины и триазины относятся к фармакологически важному классу химических соединений, перспективных для создания нейротропных препаратов для жителей регионов с повышенным уровнем техногенного воздействия.

Аминопиразин входит в состав известного бактерицидного препарата – сульфамида, производные триазинов широко применяются в качестве гербицидов, ядохимикатов, в производстве пластических масс.

Тиазольный цикл входит в состав витамина В₁, пенициллина, фермента карбоксилазы и других природных соединений. Производные тиазола используются при синтезе лекарственных препаратов, например, сульфатиазола. Бензотиазолы применяются в производстве цианиновых красителей, обладающих фотосенсибилизирующими свойствами.

Аминопиразины и аминотриазины склонны таутомерии и могут существовать как в амино-, так и в иминоформах. Однако, в обычных условиях равновесие целиком сдвинуто в сторону аминоформы, что создает благоприятные условия для их экспериментального исследования.

Тиазольный цикл по своим реакционным свойствам во многом сходен с пиридином. Среди аминопроизводных тиазола наиболее известны 2- и 5-аминотиазолы. Аминотиазолы также могут существовать в двух таутомерных модификациях, но с явным преобладанием аминоформы.

В качестве протонодонора в первичных ароматических аминах выступает аминогруппа. Ароматические первичные амины способны образовывать с протоноакцепторами межмолекулярные комплексы состава 1:1 и 1:2, прочность связи в которых существенно зависит от состава комплекса и свойств протоноакцепторов.

Образование комплексов с межмолекулярной Н-связью сопровождается поляризацией электронных оболочек взаимодействующих молекул, что приводит к изменению их силовых полей, геометрических, электрооптических и спектральных характеристик. Изучение динамики спектральных изменений и

физических параметров взаимодействующих молекул при переходе от свободных молекул к связанным позволяет установить корреляции между ними и более детально представить особенности механизма межмолекулярного взаимодействия.

Целью работы являются:

- изучение влияния положения, числа и рода гетероатомов в ароматическом кольце на протондонорную способность в Н-связи, спектральные, геометрические, динамические и электрооптические параметры аминогруппы гетерозамещенных ароматических аминов в свободных молекулах и комплексов состава 1:1 и 1:2 с различными протоноакцепторами в растворах;
- исследование влияния температуры на спектральные характеристики аминогруппы свободных и связанных молекул;
- определение термодинамических характеристик комплексов состава 1:1 и 1:2;
- расчет спектральных характеристик и параметров аминогруппы гетерозамещенных ароматических аминов методами валентно-силового поля и квантовомеханическими методами, сравнительный анализ расчетных и экспериментальных данных;
- установление корреляций между спектральными, геометрическими, динамическими, электрооптическими характеристиками свободных и связанных Н-связью молекул.

Научная новизна:

1. В области валентных и деформационных колебаний аминогруппы изучены ИК- спектры свободных и связанных Н-связью (1:1 и 1:2) с различными протоноакцепторами молекул 2-аминопиразина, 3-амино-1,2,4-триазина, 2-аминотиазола и 2-аминобензотиазола. Определены спектральные характеристики полос поглощения: положение первого спектрального момента $M^{(1)}$, «эффективная» полуширина $2(M^{(2)})^{1/2}$, интегральная интенсивность $M^{(0)}$.
2. В интервале 285-330К изучено влияние температуры на спектральные характеристики $M^{(0)}$, $M^{(1)}$, $2(M^{(2)})^{1/2}$ полос поглощения валентных колебаний аминогруппы свободных и связанных Н-связью молекул.
3. Определены термодинамические характеристики комплексов состава 1:1 и 1:2, изучена термодинамическая неэквивалентность связей N-H аминогруппы в комплексах различного состава.
4. В приближении модели R-NH₂ валентно-силового поля для свободных и связанных Н-связью молекул гетерозамещенных ароматических аминов решены колебательная и электрооптическая задачи. Вычислены валентные углы $\gamma(\text{NH})$, динамические постоянные $K(\text{NH})$, электрооптические параметры аминогруппы $\partial\mu/\partial q_{\text{NH}}$ (производные дипольного момента по длине связи NH) и $\partial\mu/\partial q'_{\text{NH}}$ (производные по соседней связи)

5. Проведен сравнительный анализ влияния положения и числа атомов азота на спектральные характеристики свободных молекул гетерозамещенных ароматических аминов.
6. Между спектральными, геометрическими, динамическими и электрооптическими характеристиками свободных и связанных Н-связью молекул установлены линейные корреляции и определены параметры уравнений линейной регрессии.
7. Для свободных молекул гетерозамещенных ароматических аминов в приближении DFT B3LYP/6-31G** и ab initio MP2/6-31G** выполнен расчет распределения зарядов на атомах (по Малликену), дипольных моментов молекул, спектральных характеристик аминогруппы. Проведен сравнительный анализ экспериментальных и расчетных величин. Показано качественное согласие между ними.

Практическая значимость работы заключается в обширном систематическом исследовании влияния положения, числа и рода гетероатомов в ароматическом кольце на протонодонорную способность в Н-связи, спектральные характеристики и параметры аминогруппы свободных и связанных Н-связью (1:1 и 1:2) с различными протоноакцепторами молекул ароматических первичных аминов.

Результаты работы позволяют оценить влияние различных факторов на характеристики свободных и связанных молекул, дают объективную оценку сопоставимости результатов эксперимента и квантовомеханических расчетов.

Установленные корреляционные соотношения между спектральными, геометрическими, динамическими и электрооптическими характеристиками аминогруппы комплексов различного состава подтверждают высокую чувствительность указанных характеристик к положению, числу и роду гетероатомов в ароматическом кольце и могут быть использованы для определения параметров аминогруппы свободных и связанных Н-связью молекул по измерениям в ИК-области спектра.

Достоверность результатов подтверждается их воспроизводимостью при многократном повторении эксперимента с варьированием концентраций доноров и акцепторов протона в растворах; корректной оценкой погрешности эксперимента; учетом температурной зависимости спектральных характеристик; использованием апробированных расчетной модели и экспериментальных методик; сопоставлением экспериментальных и расчетных данных.

На защиту выносятся:

- результаты исследования влияния температуры на спектральные характеристики полос поглощения валентных колебаний аминогруппы свободных и связанных Н-связью молекул 2-аминопиразина, 3-амино-1,2,4-триазина, 2-аминотиазола, 2-аминобензотиазола с различными протоноакцепторами в растворах;

- приоритетные результаты исследований свободных молекул и комплексов с Н-связью состава 1:1 и 1:2 гетерозамещенных ароматических аминов с различными протоноакцепторами;
- сравнительный анализ результатов эксперимента и теоретических расчетов спектральных характеристик и параметров аминогруппы гетерозамещенных ароматических аминов в свободных и связанных Н-связью молекулах.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на Восьмой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Екатеринбург, 2002 г.); на Международной конференции «Физико-химические методы в медицинских и биологических исследованиях» (Польша, Вроцлав, 2003 г.); на 17-й Международной школе-семинаре «Спектроскопия молекул и кристаллов» (Украина, Крым, Береговое, 2005 г.)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 работ, в том числе 2 статьи и 3 тезисов докладов на Международных и Российских конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации – 131 страница, в том числе 36 рисунков и 18 таблиц расчетных и экспериментальных данных. Список литературы содержит 142 наименования.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Первая глава содержит обзор литературы по теме исследований, в котором:

дан обзор спектроскопических исследований анилина и его замещенных. Обсуждены спектральные изменения, наблюдаемые на полосах поглощения валентных и деформационных колебаний аминогруппы при переходе от свободных молекул к комплексам с Н-связью состава 1:1 и 1:2 с различными протоноакцепторами в растворах. Рассмотрено влияние числа и положения различных заместителей в ароматическом кольце анилина на спектральные, геометрические, динамические, электрооптические и энергетические характеристики аминогруппы.

Рассмотрены спектроскопические исследования свободных и связанных Н-связью (1:1 и 1:2) аминопиридинов, аминопиримидинов и их замещенных с различными протоноакцепторами в растворах. Приведены корреляционные соотношения между спектральными, геометрическими, динамическими, электрооптическими и энергетическими характеристиками аминогруппы свободных и связанных молекул. Обращено внимание на общность одних и различие других корреляционных соотношений в зависимости от числа и характера заместителей в пиридиновом кольце.

Рассмотрены свойства и структура молекул аминопиразинов, аминотриазинов и аминотиазолов; дан обзор спектроскопических, кристаллографических и теоретических исследований пиразинов, триазинов, тиазолов и близких к ним по структуре соединений. Описаны особенности пространственной изомерии молекул.

Во второй главе описаны методика и техника эксперимента и расчетов.

Экспериментальные исследования выполнены на модернизированном спектрофотометре SECORD-75IR фирмы Carl Zeiss Jena. Запись спектра осуществлялась в оптимальных условиях регистрации, при соответствующем выборе спектральной ширины щели, скорости сканирования и постоянной времени прибора.

Разработана автоматизированная система регистрации и обработки инфракрасных спектров поглощения для серийного спектрофотометра SPECORD -75IR. Приводится схема установки и техническое описание дополнительных узлов, а также способа подключения спектрофотометра к ЭВМ. Дано описание методики математической обработки спектральных контуров, определения спектральных моментов структурированных полос поглощения, а также алгоритмов машинного разделения перекрывающихся полос.

Рассмотрена методика подготовки исследуемых веществ и растворителей для спектроскопических исследований. Основной растворитель – CCl_4 . В качестве протоноакцепторов использовались ацетонитрил (CH_3CN), диоксан, тетрагидрофуран (ТГФ), диметилформаид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО) и гексаметилфосфораид (ГМФА) протоноакцепторные свойства которых меняются в широких пределах.

Исследована температурная зависимость константы равновесия мономер-комплекс (1:1) гетерозамещенных ароматических аминов с протоноакцепторами и на основании уравнения Вант-Гоффа определены термодинамические характеристики: $-\Delta H$ (энтальпия) и ΔS (энтропия) процесса комплексообразования. Энтальпия водородной связи в комплексах состава 1:2 определялась расчетным путем на основании "правила интенсивностей" А.В. Иогансена.

Для свободных и связанных Н-связью молекул гетерозамещенных ароматических аминов в рамках шестикоординатной модели R-NH₂ валентно-силового поля рассмотрена методика решения колебательной и электрооптической задач. Приведен обзор наиболее распространенных квантовомеханических методов расчетов молекул.

В третьей главе изучено влияние числа и положения атомов азота в циклическом радикале на характеристики аминогруппы 2-аминопиразина и 3-амино-1,2,4-триазина, табл. 1. Для сравнения приведены данные для анилина, 2-аминопиридина, 2-аминопиридина [1-3].

Таблица 1.

Спектральные характеристики полос поглощения валентных колебаний $\nu_m^s(\text{NH}_2)$ и $\nu_m^{as}(\text{NH}_2)$ аминогруппы ароматических первичных аминов в CCl_4 ($T = 298 \text{ K}$).

| Соединение | $\nu_m^s(\text{NH}_2)$ | | | $\nu_m^{as}(\text{NH}_2)$ | | |
|---------------------------|---|--|--|--|---|--|
| | $M^{(1)}$ (ν^s), (cm^{-1}) | $2(M^{(2)})^{1/2}$ ($\Delta\nu_{1/2}^s$), (cm^{-1}) | $B \cdot 10^3$ ($\text{dm}^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-2}$) | $M^{(1)}$ (ν^{as}), (cm^{-1}) | $2(M^{(2)})^{1/2}$ ($\Delta\nu_{1/2}^{as}$), (cm^{-1}) | $B \cdot 10^3$ ($\text{dm}^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-2}$) |
| Анилин [1] | 3393 | 28 | 2.86 | 3476 | 38 | 2.91 |
| 2-амино- пиридин [2] | 3410 | 32 | 5.89 | 3509 | 39 | 5.11 |
| 2-амино- пиримидин [3] | 3430 | 31 | 8.92 | 3540 | 38 | 7.26 |
| 2-амино- пиразин | 3409 (3408)* | 23 (20)* | 4.80 | 3511 (3510)* | 40 (30)* | 4.10 |
| 3-амино-1,2,4- триазин | 3425 (3425)* | 32 (20)* | 7.40 | 3531 (3525)* | 40 (30)* | 7.70 |

*- положения максимумов и полуширины полос, определенные непосредственно из спектра.

Переход от анилина к 2-аминопиридину сопровождается смещением полос валентных колебаний аминогруппы в высокочастотную область спектра, увеличением их интегральной интенсивности и “эффективной” полуширины $2(M^{(2)})^{1/2}$. Введение в орто-положение относительно аминогруппы второго атома азота (2-аминопиримидин) приводит к дальнейшему высокочастотному сдвигу полос и возрастанию их интегральной интенсивности. При этом наблюдается практически аддитивное их увеличение. Близкими по величине оказываются спектральные характеристики 2-аминопиридина и 2-аминопиразина, а также, соответственно, 2-аминопиримидина и 3-амино-1,2,4-триазина. Это позволяет сделать вывод о том, что наибольшее влияние на спектральные характеристики аминогруппы свободных гетерозамещенных аминов оказывают атомы азота, находящиеся относительно нее в орто-положении.

Произведен расчет распределения зарядов (по Малликену) на атомах 2-аминопиразина и 3-амино-1,2,4-триазина в приближении DFT-B3LYP/6-31G** и ab initio MP2/6-31G** (рис. 1, 2). Введение в орто-положение относительно аминогруппы второго атома азота (переход от 2-аминопиразина к 3-амино-1,2,4-триазину) приводит к заметным изменениям в распределении зарядов на аминогруппе и в ароматическом кольце. Эти изменения должны привести к увеличению протонодонорной способности 3-амино-1,2,4-триазина по сравнению с 2-аминопиразинном, увеличению силовых постоянных $K(\text{NH})$, повышению частот валентных колебаний и увеличению интегральных интенсивностей полос $\nu_m^s(\text{NH}_2)$ и $\nu_m^{as}(\text{NH}_2)$, что соответствует

экспериментальным данным, табл. 1, и подтверждается квантовомеханическими расчетами, табл. 2.

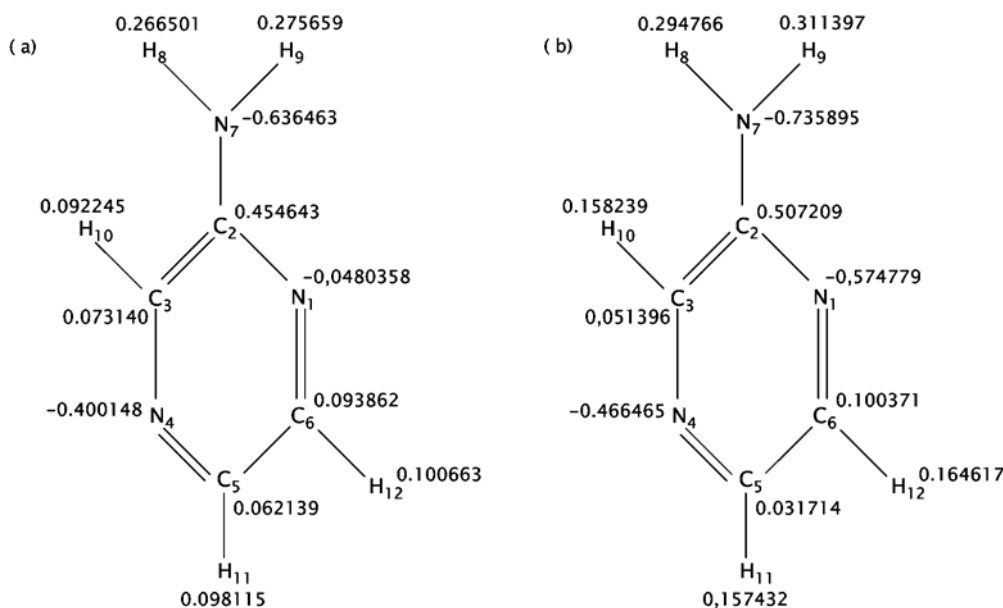


Рис. 1. Схема распределения заряда на атомах молекулы 2-аминопиридина (по Малликену). а) DFT-B3LYP/6-31G**. б) MP2/6-31G**.

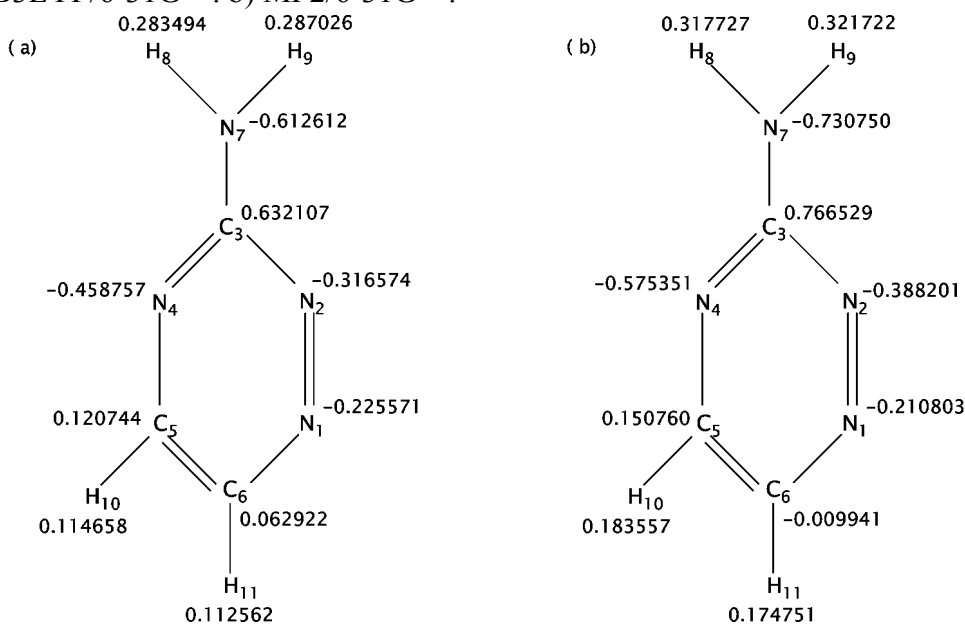


Рис. 2. Схема распределения заряда на атомах молекулы 3-амино-1,2,4-триазины (по Малликену). а) DFT-B3LYP/6-31G**. б) MP2/6-31G**.

На рис. 3 приведены полосы поглощения валентных колебаний аминогруппы недеитерированных (R-NH₂)(1,3) и частично-деитерированных (R-NHD и R-ND₂) (2,4) по аминогруппе молекул 2-аминопиридина (1,2) и 3-амино-1,2,4-триазины (3,4). Ожидаемого вследствие неэквивалентности связей NH аминогруппы расщепления полос поглощения $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{ND})$ в изотопических молекулах R-NHD визуально не наблюдается. Это позволяет

сделать вывод о том, что неэквивалентность связей NH аминокруппы в этих соединениях достаточно мала.

Квантовомеханические методы (табл. 2) дают для 3-амино-1,2,4-триазина интегральные интенсивности V_m^s и V_m^{as} примерно в два раза больше, чем для 2-аминопиразина, что подтверждается экспериментом (табл. 1).

Экспериментальные дипольные моменты μ_0 исследуемых соединений в бензоле равны соответственно: $\mu_0=1.97D$ (2-аминопиразин), $\mu_0=2.64D$ (3-амино-1,2,4-триазин) [4], что достаточно близко к расчетным величинам μ_0 для свободных молекул (табл. 2).

Таблица 2.

Параметры аминокруппы гетерозамещенных ароматических аминов, вычисленные в приближениях DFT-B3LYP/6-31G** и MP2/6-31G** (нумерация атомов соответствует рис. 1, 2).

| Соединение | Параметр | DFT-B3LYP/6-31G** | MP2/6-31G** |
|--|--|-----------------------|-------------|
| 2-амино- пиразин | $r(H_7H_8), \text{Å}$ | 1.00855 | 1.00800 |
| | $r(H_7H_9), \text{Å}$ | 1.01012 | 1.00935 |
| | $\gamma(H_8N_7H_9), (^\circ)$ | 115.41 | 113.30 |
| | $K_1(N_7H_8), 10^6 \text{ cm}^{-2}$ | 11.60482 | 11.94837 |
| | $K_2(N_7H_9), 10^6 \text{ cm}^{-2}$ | 11.50518 | 11.87140 |
| | $K_\gamma, 10^6 \text{ cm}^{-2}$ | 0.847 | 0.944 |
| | $\nu^s(NH_2), \text{ cm}^{-1}$ | 3589.7 | 3642.0 |
| | $\nu^{as}(NH_2), \text{ cm}^{-1}$ | 3713.5 | 3772.0 |
| | $\delta(HNH), \text{ cm}^{-1}$ | 1655.9 | 1687.2 |
| | $B_s, 10^3 \text{ dm}^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ | 4.23 | 4.11 |
| | $B_{as}, 10^3 \text{ dm}^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ | 2.92 | 2.94 |
| | $B_\gamma, 10^3 \text{ dm}^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ | 23.63 | 17.42 |
| | μ_0, D | 2.09 | 1.76 |
| | 3-амино- 1,2,4-триазин | $r(H_7H_8), \text{Å}$ | 1.00665 |
| $r(H_7H_9), \text{Å}$ | | 1.00717 | 1.00674 |
| $\gamma(H_8N_7H_9), (^\circ)$ | | 119.66 | 116.85 |
| $K_1(N_7H_8), 10^6 \text{ cm}^{-2}$ | | 11.81940 | 12.14563 |
| $K_2(N_7H_9), 10^6 \text{ cm}^{-2}$ | | 11.78869 | 12.11351 |
| $K_\gamma, 10^6 \text{ cm}^{-2}$ | | 0.7539 | 0.8550 |
| $\nu^s(NH_2), \text{ cm}^{-1}$ | | 3622.3 | 3670.8 |
| $\nu^{as}(NH_2), \text{ cm}^{-1}$ | | 3760.5 | 3812.2 |
| $\delta(HNH), \text{ cm}^{-1}$ | | 1650.7 | 1681.8 |
| $B_s, 10^3 \text{ dm}^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ | | 8.79 | 8.08 |
| $B_{as}, 10^3 \text{ dm}^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ | | 5.72 | 5.36 |
| $B_\gamma, 10^3 \text{ dm}^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ | | 44.94 | 31.32 |
| μ_0, D | | 2.47 | 2.63 |

Нами исследовано влияние температуры на полосы поглощения валентных колебаний аминокруппы 2-аминопиразина и 3-амино-1,2,4-триазина в комплексах состава 1:1 с различными протоноакцепторами в растворах. Типичные спектральные изменения на полосах валентных колебаний

аминогруппы в исследованном температурном интервале представлены на рис. 4.

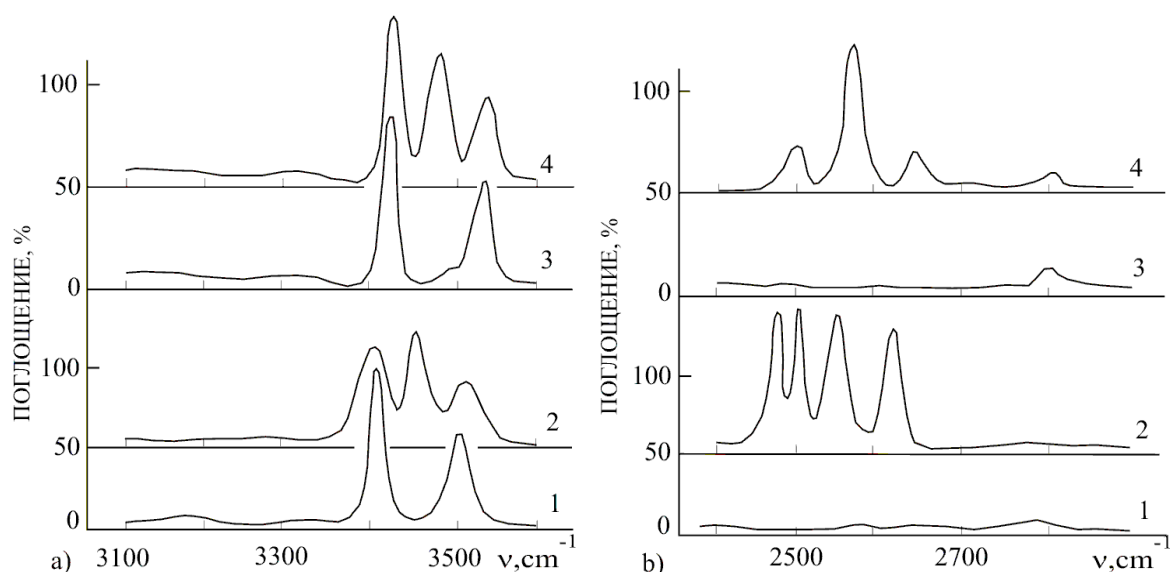


Рис. 3. Полосы поглощения валентных колебаний аминогруппы недеитерированных (1,3) и частично-дейтерированных (2,4) по аминогруппе молекул 2-аминопириазина (1,2) и 3-амино-1,2,4-триазина (3,4) в CCl_4 ($C=0,001\text{M}$) а)-область $\nu(\text{NH})$ б)-область $\nu(\text{ND})$

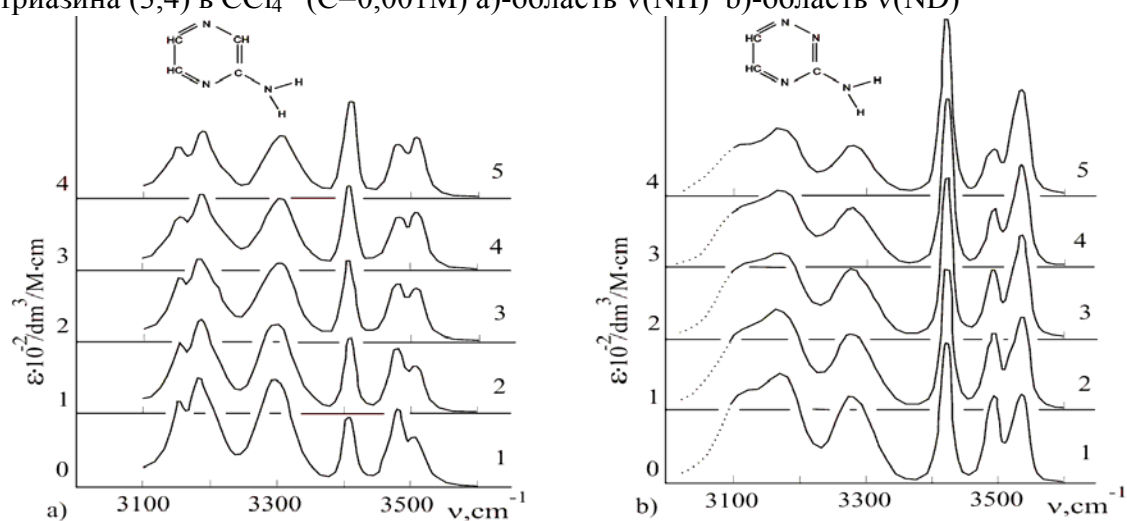


Рис. 4. Температурные эффекты на полосах поглощения валентных колебаний аминогруппы комплексов с водородной связью состава 1:1 2-аминопириазина (а), ($C_d=0.010\text{M}$, $C_a=0.030\text{M}$) и 3-амино-1,2,4-триазина (б), ($C_d=0.0015\text{M}$, $C_a=0.025\text{M}$) с ГМФА в CCl_4 . 1: 288K, 2: 298K, 3: 308 K, 4: 318K, 5: 318K.

С повышением температуры интенсивность триплетной полосы $\nu_c(\text{NH})$, основной вклад в которую дает связанная NH-группа, и полосы $\nu_f(\text{NH})$ (несвязанная NH-группа) комплексов состава 1:1 уменьшается, тогда как интенсивность полос поглощения $\nu_m^s(\text{NH}_2)$ и $\nu_m^{as}(\text{NH}_2)$ мономеров закономерно растет. Спектральные характеристики $M_c^{(1)}$, $2(M_c^{(2)})^{1/2}$, V_c полос поглощения $\nu_c(\text{NH})$ комплексов состава 1:1, также, как и мономеров, зависят от температуры практически линейно. Параметры уравнений линейной регрессии приведены в табл. 3.

Таблица 3.

Параметры уравнений линейной регрессии $Y=aT+b$ спектральных характеристик полос поглощения $\nu_c(\text{NH})$ комплексов с Н-связью состава 1:1 2-аминопиразина и 3-амино-1,2,4-триазина с различными протоноакцепторами в CCl_4 ($Y= M_c^{(1)}$, $2(M_c^{(2)})^{(1/2)}$, V_c ; r – коэффициент корреляции).

| Донор протона | Акцептор протона | $M_c^{(1)}$ | | | $2(M_c^{(2)})^{(1/2)}$ | | | V_c | | |
|-----------------------|------------------|--|---------------------------|-------|--|---------------------------|-------|--|---|-------|
| | | a (cm^{-1} K^{-1}) | b (cm^{-1}) | r | a (cm^{-1} K^{-1}) | b (cm^{-1}) | r | a (dm^3M^{-1} $\text{cm}^{-2}\text{K}^{-1}$) | b (dm^3 M^{-1} cm^{-2}) | r |
| 2-аминопиразин | Диоксан | 0.122 | 3322.8 | 0.847 | — | — | — | -150.6 | 65624 | 0.887 |
| | ТГФ | 0.159 | 3258.8 | 0.969 | — | — | — | -164.5 | 89387 | 0.803 |
| | ДМФА | 0.202 | 3249.7 | 0.891 | -0.113 | 173.2 | 0.859 | -172.0 | 79654 | 0.962 |
| | ДМСО | 0.223 | 3212.7 | 0.922 | -0.132 | 175.4 | 0.949 | -328.9 | 133446 | 0.955 |
| | ГМФА | 0.245 | 3166.3 | 0.941 | -0.152 | 180.4 | 0.927 | -441.4 | 175265 | 0.931 |
| 3-амино-1,2,4-триазин | ДМФА | 0.282 | 3201.9 | 0.889 | -0.238 | 217.1 | 0.682 | -624.3 | 254291 | 0.928 |
| | ДМСО | 0.329 | 3173.6 | 0.800 | -0.282 | 240.9 | 0.965 | -655.0 | 285018 | 0.892 |
| | ГМФА | 0.551 | 3031.9 | 0.937 | -0.446 | 295.8 | 0.981 | -937.7 | 369649 | 0.993 |

При переходе от аминопиридинов к 2-аминопиразину и 3-амино-1,2,4-триазину параметр $a=\partial M^{(1)}/\partial T$ возрастает, тогда как при переходе к аминопиримидинам – уменьшается. Таким образом, существенное влияние на эти закономерности оказывает не только число, но и взаимное расположение гетероатомов в ароматическом кольце.

На рис. 5 показаны изменения, наблюдаемые на полосах поглощения валентных колебаний аминогруппы комплексов состава 1:1 при ассоциации 2-аминопиразина и 3-амино-1,2,4-триазина с протоноакцепторами: CH_3CN , диоксан, ТГФ, ДМФА, ДМСО, ГМФА в CCl_4 .

Увеличение прочности Н-связи в указанном ряду протоноакцепторов сопровождается увеличением смещения полос $\nu_c(\text{NH})$ и $\nu_f(\text{NH})$ в низкочастотную область спектра. Относительное смещение полос комплексов состава 1:1 для 3-амино-1,2,4-триазина больше, чем для 2-аминопиразина, что свидетельствует в пользу большей протонодонорной способности 3-амино-1,2,4-триазина по сравнению с 2-аминопиразином. На рис. 6 приведены полосы поглощения валентных колебаний аминогруппы комплексов состава 1:2 в апротонных растворителях. Полосы поглощения $\nu_c^s(\text{NH}_2)$ комплексов состава 1:2 проявляются в той же спектральной области, что и $\nu_c(\text{NH})$ комплексов состава 1:1 и также имеют сложную структуру. Однако, характер спектральных проявлений в комплексах состава 1:1 и 1:2 существенно различается, рис. 5, 6.

Экспериментальные и расчетные частоты нормальных колебаний аминогруппы несвязанных изотопических молекул R-NH_2 , R-NHD , R-ND_2 приведены в табл. 4. Хорошее соответствие результатов расчета и эксперимента позволяет надеяться на достаточно корректный выбор геометрических

параметров и силового поля фрагмента R-NH₂ исследуемых молекул. Геометрические, динамические и электрооптические характеристики свободных и связанных (1:1 и 1:2) с протоноакцепторами молекул исследуемых соединений приведены в табл. 5.

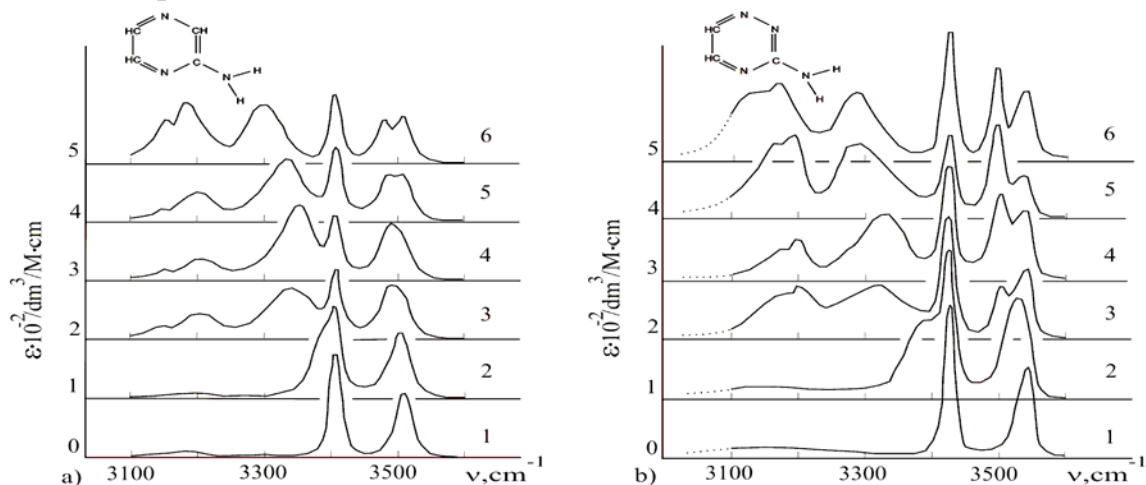


Рис. 5. Полосы поглощения валентных колебаний 2-аминопиридина (а) и 3-амино-1,2,4-триазина (б) в комплексах с Н-связью состава 1:1 с различными протоноакцепторами в CCl₄.
 а) 1:CCl₄ (C_d=0.010M); 2:CH₃CN (C_a=0.5M); 3:ТГФ (C_a=0.3M); 4:ДМФА (C_a=0.15M); 5:ДМСО (C_a=0.10M); 6:ГМФА (C_a=0.025M);
 б) 1:CCl₄ (C_d=0.0015M); 2:CH₃CN (C_a=0.5M); 3:ТГФ (C_a=0.3M); 4:ДМФА (C_a=0.15M); 5:ДМСО (C_a=0.10M); 6:ГМФА (C_a=0.025M);

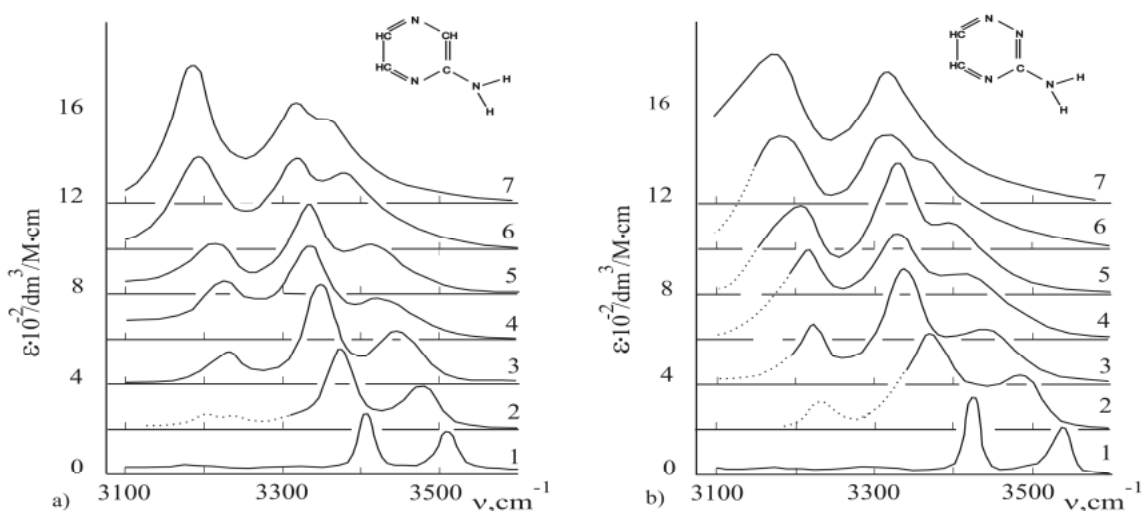


Рис. 6. Полосы поглощения валентных колебаний аминогруппы 2-аминопиридина и 3-амино-1,2,4-триазина в комплексах с водородной связью состава 1:2 с различными протоноакцепторами.
 а) 2-аминопиридин: 1:CCl₄ (C=0.015 M); 2:CH₃CN (C=0.096 M); 3:Диоксан (C=0.12 M); 4:ТГФ (C=0.07 M); 5:ДМФА (C=0.21 M); 6:ДМСО (C=0.20 M); 7: ГМФА (C=0.11 M);
 б) 3-амино-1,2,4-триазин: 1:CCl₄ (C=0.0015 M); 2:CH₃CN (C=0.0039 M); 3:Диоксан (C=0.018 M); 4: ТГФ (C=0.016 M); 5:ДМФА (C=0.086 M); 6:ДМСО (C=0.1 M); 7: ГМФА (C=0.1 M);

Образование комплексов состава 1:1 сопровождается уменьшением, по сравнению со свободными молекулами в CCl₄, силовой постоянной K₁(NH)

(~на 10-15%) и небольшим (<1%) увеличением силовой постоянной $K_2(\text{NH})$ несвязанной NH-группы.

Силовые постоянные $K(\text{NH})$ комплексов состава 1:2 больше, чем $K_1(\text{NH})$ комплексов состава 1:1, что свидетельствует о более прочной Н-связи в комплексах 1:1 по сравнению с 1:2.

Таблица 4.

Частоты нормальных колебаний аминогруппы 2-аминопиразина и 3-амино-1,2,4-триазина для изотопических молекул R-NH₂, R-NHD и R-ND₂ в CCl₄.

| Соединение | Амино- группа | Отнесение полос | $\nu_{\text{эксп.}}$ (cm^{-1}) | $\nu_{\text{рас.}}$ (cm^{-1}) | $\Delta\nu=\nu_{\text{эксп.}}-\nu_{\text{рас.}}$ (cm^{-1}) |
|---------------------------|------------------|------------------------------------|--|---|--|
| 2-амино- пиразин | -NH ₂ | $M_s^{(1)}(\text{NH}_2)$ | 3409 | 3409 | 0 |
| | | $M_{\text{as}}^{(1)}(\text{NH}_2)$ | 3511 | 3511 | 0 |
| | | $\delta(\text{HNH})$ | 1605 | 1605 | 0 |
| | -NHD | $\nu(\text{NH})$ | 3461 | 3463 | -2 |
| | | $\nu(\text{ND})$ | 2551 | 2550 | 1 |
| | | $\delta(\text{HND})$ | 1471 | 1468 | 3 |
| | -ND ₂ | $\nu_s(\text{ND}_2)$ | 2476 | 2489 | -13 |
| | | $\nu_{\text{as}}(\text{ND}_2)$ | 2621 | 2616 | 5 |
| | | $\delta(\text{DND})$ | — | 1207 | — |
| 3-амино- 1,2,4-триазин | -NH ₂ | $M_s^{(1)}(\text{NH}_2)$ | 3425 | 3425 | 0 |
| | | $M_{\text{as}}^{(1)}(\text{NH}_2)$ | 3531 | 3531 | 0 |
| | | $\delta(\text{HNH})$ | 1618 | 1618 | 0 |
| | -NHD | $\nu(\text{NH})$ | 3483 | 3481 | 2 |
| | | $\nu(\text{ND})$ | 2571 | 2564 | 7 |
| | | $\delta(\text{HND})$ | 1477 | 1482 | -5 |
| | -ND ₂ | $\nu_s(\text{ND}_2)$ | 2498 | 2500 | -2 |
| | | $\nu_{\text{as}}(\text{ND}_2)$ | 2639 | 2632 | 7 |
| | | $\delta(\text{DND})$ | 1195 | 1216 | -21 |

Между положением спектрального момента $M_c^{(1)}$ и параметром $(K_1(\text{NH}))^{1/2}$ комплексов состава 1:1 2-аминопиразина и 3-амино-1,2,4-триазина с протоноакцепторами существует линейная корреляция:

$$M_c^{(1)}(1:1)=0.96364(K_1(\text{NH}))^{1/2}+213.7; n=8, r=0.9996 \quad (1)$$

Для о- и m- аминопиридинов [2] эта зависимость имеет вид:

$$M_c^{(1)}(1:1)=0.9490(K_1(\text{NH}))^{1/2}+260.9; n=6, r=0.9990 \quad (2)$$

Для аминопиримидинов [3]:

$$M_c^{(1)}(1:1)=0.89703(K_1(\text{NH}))^{1/2}+432.3; n=6, r=0.9570 \quad (3)$$

Между спектральными моментами $M_s^{(1)}$, $M_{\text{as}}^{(1)}$ свободных молекул 2-аминопиразина и 3-амино-1,2,4-триазина в CCl₄ и комплексов состава 1:2 с протоноакцепторами, с одной стороны, и параметром $(K_1(\text{NH}))^{1/2}$, с другой, также существует общая линейная корреляция:

$$M_s^{(1)}(\text{free}, 1:2)=1.2183(K_1(\text{NH}))^{1/2}+664.9; n=10, r=0.9976 \quad (4)$$

$$M_{\text{as}}^{(1)}(\text{free}, 1:2)=0.84519(K_1(\text{NH}))^{1/2}+687.3; n=10, r=0.9970 \quad (5)$$

При переходе от свободных молекул к комплексам состава 1:2 валентный угол $\gamma(\text{HNH})$ возрастает, табл. 5. При этом между спектральной разностью $\Delta M=$

$M_{as}^{(1)}$ - $M_{as}^{(1)}$ свободных молекул и комплексов состава 1:2 и величиной валентного угла $\gamma(\text{HNH})$ имеется линейная зависимость:

$$\Delta M(\text{free}, 1:2) = 3.244 \gamma(\text{HNH}) - 255.4; n=9, r=0.9925 \quad (6)$$

Таблица 5.
Геометрические, динамические и электрооптические характеристики аминокруппы 2-аминопиразина и 3-амино-1,2,4-триазина в комплексах с Н-связью состава 1:1 и 1:2 исследуемых соединений с различными протоноакцепторами.

| Донор Прото- на | Акцеп- тор Прото- на | Комплексы 1:1 | | | | | Комплексы 1:2 | | | | |
|--|-------------------------------|--|--|--|--|--|--|--------------------------------------|--|---|--|
| | | $K_1(\text{NH}) \cdot 10^{-6}$ (cm^{-2}) | $K_2(\text{NH}) \cdot 10^{-6}$ (cm^{-2}) | $\partial\mu_1/\partial q_1$ (DA^{-1}) | $\partial\mu_2/\partial q_2$ (DA^{-1}) | $\partial\mu/\partial q_i$ (DA^{-1}) | $K(\text{NH}) \cdot 10^{-6}$ (cm^{-2}) | $\gamma(\text{HNH})$ ($^\circ$) | $\partial\mu/\partial q$ (DA^{-1}) | $\partial\mu/\partial q'$ (DA^{-1}) | |
| 2- амино- пира- зин | CCl_4 | — | — | — | — | — | 11.186 | 110.0 | 1.35 | 0.31 | |
| | CH_3CN | — | — | — | — | — | 10.889 | 114.5 | 3.81 | 1.41 | |
| | Диок- сан | 10.668 | 11.243 | 3.06 | 1.26 | 0.38 | 10.680 | 120.1 | 4.83 | 2.09 | |
| | ТГФ | 10.289 | 11.270 | 4.10 | 1.22 | 0.39 | 10.553 | 123.4 | 6.32 | 3.17 | |
| | ДМФА | 10.318 | 11.263 | 3.47 | 1.39 | 0.27 | 10.483 | 124.4 | 6.75 | 3.26 | |
| | ДМСО | 10.124 | 11.266 | 3.83 | 1.35 | 0.31 | — | — | — | — | |
| 3- амино- 1,2,4- триа- зин | CCl_4 | — | — | — | — | — | 11.288 | 111.0 | 1.76 | 0.33 | |
| | CH_3CN | — | — | — | — | — | 10.939 | 112.4 | 4.64 | 1.54 | |
| | Диок- сан | — | — | — | — | — | 10.613 | 122.8 | 6.42 | 3.05 | |
| | ТГФ | — | — | — | — | — | 10.498 | 124.0 | 7.20 | 3.69 | |
| | ДМФА | 10.155 | 11.370 | 5.30 | 1.57 | 0.50 | 10.361 | 122.6 | 7.37 | 3.58 | |
| | ДМСО | 9.870 | 11.337 | 5.99 | 1.34 | 0.74 | — | — | — | — | |
| | ГМФА | 9.587 | 11.343 | 6.00 | 1.34 | 0.81 | — | — | — | — | |

Электрооптические параметры $\partial\mu_1/\partial q_1$ (1:1) и $\partial\mu/\partial q$ (1:2), табл. 5, с увеличением прочности Н-связи в ряду протоноакцепторов: диоксан, ТГФ, ДМФА, увеличиваются. При этом $\partial\mu/\partial q$ (1:2) значительно больше $\partial\mu_1/\partial q_1$ (1:1). Образование комплексов состава 1:1 приводит к небольшому, по сравнению со свободными молекулами, увеличению электрооптического взаимодействия связей (параметр $\partial\mu/\partial q'$ свободных молекул и $\partial\mu_i/\partial q_i$ комплексов 1:1). В комплексах состава 1:2 электрооптическое взаимодействие связей существенно больше и в указанном ряду протоноакцепторов закономерно возрастает. Зависимость параметров $\partial\mu/\partial q$ и $\partial\mu/\partial q'$ свободных молекул и комплексов состава 1:2 2-аминопиразина и 3-амино-1,2,4-триазина с протоноакцепторами от $(K_1(\text{NH}))^{1/2}$ аппроксимируется линейными уравнениями:

$$\partial\mu/\partial q(\text{free}, 1:2) = -4.434 \cdot 10^{-2} (K(\text{NH}))^{1/2} + 150.5; n=10, r=0.9700 \quad (7)$$

$$\partial\mu/\partial q'(\text{free}, 1:2) = -2.653 \cdot 10^{-2} (K(\text{NH}))^{1/2} + 89.2; n=10, r=0.9770 \quad (8)$$

Для комплексов состава 1:1 исследована зависимость константы равновесия мономер-комплекс от температуры и, на основании уравнения Вант-Гоффа, вычислены термодинамические характеристики процесса

комплексообразования: энтальпия $-\Delta H_1$ и энтропия ΔS_1 . Определены константы равновесия K_{298} (табл. 6). Обращает на себя внимание большая (3.8 ккал/моль) величина $-\Delta H_1$ для комплексов 1:1 2-аминопиразина с ТГФ по сравнению с ДМФА (2.8 ккал/моль) и даже с ДМСО (2.9 ккал/моль). Для комплексов 1:1 с участием диоксана, ДМФА и ДМСО величины $-\Delta H_1$ примерно одинаковы, табл. 6. Этот факт можно объяснить существенным вкладом в образование комплексов состава 1:1 2-аминопиразина с диоксаном и ТГФ переноса заряда по водородному мостику [3]. Энтальпия Н-связи в комплексах состава 1:2 значительно меньше, чем в комплексах 1:1. Это подтверждается и сравнением силовых постоянных $K(\text{NH})$ комплексов состава 1:1 и 1:2 (табл. 5).

Таблица 6.
Термодинамические характеристики комплексов с Н-связью состава 1:1 и 1:2 2-аминопиразина и 3-амино-1,2,4-триазины с различными протоноакцепторами в CCl_4 .

| Донор протона | Акцептор протона | $-\Delta H_1$ (эксп.) (Ккал M^{-1}) | $-\Delta S_1$ (кал $\text{M}^{-1}\text{K}^{-1}$) | $-\Delta H_2$ (Ккал M^{-1}) | K_{298} (dm^3M^{-1}) |
|---------------------------|------------------|--|--|--|---|
| 2-амино- пиразин | Диоксан | 2.80 | 9.00 | 2.05 | 1.30 |
| | ТГФ | 3.73 | 14.6 | 1.93 | 1.10 |
| | ДМФА | 2.76 | 2.35 | 1.90 | 7.80 |
| | ДМСО | 2.93 | 3.72 | — | 11.8 |
| | ГМФА | 4.52 | 5.74 | — | 36.7 |
| 3-амино-1,2,4- триазин | ДМФА | 3.71 | 5.55 | 1.75 | 3.29 |
| | ДМСО | 3.92 | 8.12 | — | 6.70 |
| | ГМФА | 4.97 | 8.79 | — | 25.99 |

В четвертой главе приведены результаты исследований 2-аминотиазола и 2-аминобензотиазола. Проведено сопоставление спектральных характеристик соединений с другими ароматическими аминами: анилином, 2-аминопиридинами, 2-аминопиримидинами, 2-аминопиразином, 3-амино-1,2,4-триазином.

Параметры уравнений линейной регрессии $Y=aT+B$ ($Y=M_m^{(1)}, 2(M_m^{(2)})^{1/2}$, B_m) приведены в табл. 7, спектральные характеристики аминогруппы 2-аминотиазолов при комнатной температуре – в табл. 8.

Спектры изотопических молекул 2-аминотиазолов в CCl_4 показаны на рис. 7. Отнесение полос аминогруппы соединений R-NH_2 , R-NHD , R-ND_2 приведено в табл. 9.

Из рис. 7 видно, что полосы поглощения $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{ND})$ изотопических молекул R-NHD обоих соединений имеют дублетную структуру, что свидетельствует о заметной неэквивалентности связей NH аминогруппы в 2-аминотиазолах.

Для свободных молекул 2-аминотиазолов в рамках модели R-NH_2 валентно-силового поля решены колебательная и электрооптическая задачи. Рассчитаны спектральные моменты $M^{(1)}$, силовые постоянные $K(\text{NH})$,

валентные углы $\gamma(\text{HNH})$, нормированные коэффициенты формы нормальных колебаний и электрооптические параметры $\partial\mu/\partial q$ и $\partial\mu/\partial q'$ (табл. 9, 10).

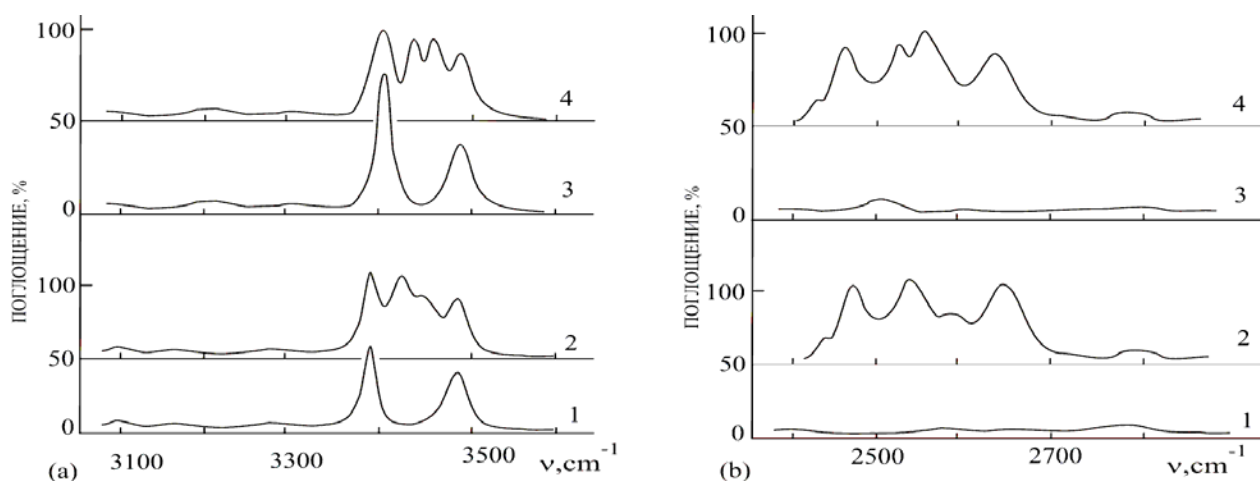


Рис. 7. Полосы поглощения валентных колебаний аминогруппы недейтерированных (1,3) и частично-дейтерированных по аминогруппе (2,4) молекул 2-аминотиазола (1,2) и 2-аминобензотиазола (3,4) в CCl_4 .

Таблица 7.

Параметры уравнений линейной регрессии $Y=aT+b$ спектральных характеристик полос поглощения аминогруппы 2-аминотиазолов в CCl_4 ($Y= M_m^{(1)}, 2(M_m^{(2)})^{1/2}, B_m$; r – коэффициент корреляции) в температурном интервале 288-328 К.

| Соединение | Описание полос | $M_m^{(1)}$ | | | $2(M_m^{(2)})^{1/2}$ | | | B_m | | |
|-------------------------|-------------------------|---|-----------------------------|-------|---|-----------------------------|-------|---|--|-------|
| | | $a,$ (cm^{-1} K^{-1}) | b (cm^{-1}) | r | $a,$ (cm^{-1} K^{-1}) | b (cm^{-1}) | r | $a,$ (dm^3M^{-1} $\text{cm}^{-2}\text{K}^{-1}$) | $b,$ (dm^3M^{-1} cm^{-2}) | r |
| 2-амино- тиазол | $\nu^s(\text{NH}_2)$ | 0.023 | 3389.7 | 0.873 | -0.071 | 58.6 | 0.709 | -29.0 | 13912 | 0.982 |
| | $\nu^{as}(\text{NH}_2)$ | 0.073 | 3470.9 | 0.924 | -0.188 | 103.5 | 0.991 | -36.6 | 16133 | 0.986 |
| 2-амино- бензотиазол | $\nu^s(\text{NH}_2)$ | 0.037 | 3390.5 | 0.651 | -0.084 | 59.6 | 0.960 | -24.8 | 15615 | 0.979 |
| | $\nu^{as}(\text{NH}_2)$ | 0.068 | 3478.9 | 0.782 | -0.059 | 60.9 | 0.744 | -38.6 | 18261 | 0.991 |

Таблица 8.

Спектральные характеристики полос поглощения валентных колебаний $\nu_m^s(\text{NH}_2)$ и $\nu_m^{as}(\text{NH}_2)$ аминогруппы 2-аминотиазолов в CCl_4 ($T= 298 \text{ K}$)

| Соединение | $\nu_m^s(\text{NH}_2)$ | | | $\nu_m^{as}(\text{NH}_2)$ | | |
|-------------------------|---|---|--|--|--|--|
| | $M_m^{(1)}(\nu^s),$ (cm^{-1}) | $2(M_m^{(2)})^{1/2}$ ($\Delta\nu_{1/2}^s$), (cm^{-1}) | $B_m^s \cdot 10^3$ ($\text{dm}^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-2}$) | $M_m^{(1)}(\nu^{as}),$ (cm^{-1}) | $2(M_m^{(2)})^{1/2}$ ($\Delta\nu_{1/2}^{as}$), (cm^{-1}) | $B_m^s \cdot 10^3$ ($\text{dm}^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-2}$) |
| 2-амино- тиазол | 3394 (3394)* | 37 (20)* | 5.28 | 3491 (3491)* | 47 (29)* | 5.24 |
| 2-амино- бензотиазол | 3399 (3398)* | 33 (21)* | 8.22 | 3497 (3498)* | 42 (33)* | 6.76 |

* - Положения максимумов и полуширины полос, определенные непосредственно из спектра.

Таблица 9.

Частоты и нормированные коэффициенты формы нормальных колебаний аминогруппы 2-аминотиазолов и их дейтероаналогов (R-NHD, R-ND₂) в CCl₄.

| Соединение | Отнесение Полос | $\nu_{\text{эксп.}}$ (cm^{-1}) | $\nu_{\text{рас.}}$ (cm^{-1}) | $\Delta\nu = \nu_{\text{эксп.}} - \nu_{\text{рас.}}$ (cm^{-1}) | Нормированные коэффициенты формы | | |
|---------------------|------------------------------------|--|---|--|----------------------------------|---------|----------|
| | | | | | q_1 | q_2 | γ |
| 2-минотиазол | $M_s^{(1)}(\text{NH}_2)$ | 3394 | 3494 | 0 | 0.7238 | 0.7238 | -0.0309 |
| | $M_{\text{as}}^{(1)}(\text{NH}_2)$ | 3491 | 3491 | 0 | 0.7422 | -0.7422 | -0.0000 |
| | $\delta(\text{HNH})$ | 1598 | 1598 | 0 | 0.0251 | 0.0251 | -1.5357 |
| -NHD | $\nu(\text{NH})$ | 3435 | 3444 | -9 | 1.0361 | -0.0593 | -0.0393 |
| | $\nu(\text{ND})$ | 2538 | 2537 | 1 | 0.0454 | 0.7639 | -0.0575 |
| | $\delta(\text{HND})$ | 1469 | 1461 | 8 | 0.0056 | 0.0179 | -1.2634 |
| -ND ₂ | $\nu_s(\text{ND}_2)$ | 2480 | 2479 | 1 | 0.5297 | 0.5297 | -0.1103 |
| | $\nu_{\text{as}}(\text{ND}_2)$ | 2611 | 2599 | 12 | 0.5541 | -0.5541 | -0.0000 |
| | $\delta(\text{DND})$ | 1172 | 1200 | 28 | 0.0058 | 0.0058 | -1.1148 |
| 2-амино-бензотиазол | $M_s^{(1)}(\text{NH}_2)$ | 3399 | 3339 | 0 | 0.7237 | 0.7237 | -0.0316 |
| | $M_{\text{as}}^{(1)}(\text{NH}_2)$ | 3497 | 3497 | 0 | 0.7424 | -0.7424 | -0.0000 |
| | $\delta(\text{HNH})$ | 1613 | 1613 | 0 | 0.0240 | 0.0240 | -1.5275 |
| -NHD | $\nu(\text{NH})$ | 3442 | 3450 | -8 | 1.0361 | -0.0599 | -0.0393 |
| | $\nu(\text{ND})$ | 2536 | 2541 | -5 | 0.0459 | 0.7639 | -0.0586 |
| | $\delta(\text{HND})$ | 1454 | 1479 | -25 | 0.0044 | 0.0163 | -1.2468 |
| -ND ₂ | $\nu_s(\text{ND}_2)$ | 2485 | 2483 | 2 | 0.5296 | 0.5296 | -0.1108 |
| | $\nu_{\text{as}}(\text{ND}_2)$ | 2621 | 2605 | 16 | 0.5542 | -0.5542 | -0.0000 |
| | $\delta(\text{DND})$ | — | 1212 | — | 0.0048 | 0.0048 | -1.1079 |

Таблица 10.

Динамические и электрооптические характеристики комплексов с Н-связью состава 1:1 и 1:2 2-аминотиазолов с различными протоноакцепторами.

| Донор протона | Акцептор протона | Комплексы 1:1 | | | | | Комплексы 1:2 | | | |
|---------------------|--------------------|---|---|--|--|--|---|--------------------------------------|--|---|
| | | $K_1(\text{NH}) \cdot 10^6$ (cm^{-2}) | $K_2(\text{NH}) \cdot 10^6$ (cm^{-2}) | $\partial\mu/\partial q_1$ (DA^{-1}) | $\partial\mu/\partial q_2$ (DA^{-1}) | $\partial\mu/\partial q_i$ (DA^{-1}) | $K(\text{NH}) \cdot 10^6$ (cm^{-2}) | $\gamma(\text{HNH})$ ($^\circ$) | $\partial\mu/\partial q$ (DA^{-1}) | $\partial\mu/\partial q'$ (DA^{-1}) |
| 2-амино-тиазол | CCl ₄ | — | — | — | — | — | 11.056 | 109.0 | 1.45 | 0.26 |
| | CH ₃ CN | — | — | — | — | — | 10.807 | 114.2 | 3.82 | 1.20 |
| | Диоксан | 10.257 | 11.185 | 3.05 | 1.37 | 0.35 | 10.529 | 116.7 | 4.98 | 1.62 |
| | ТГФ | 10.196 | 11.165 | 3.66 | 1.46 | 0.25 | 10.398 | 119.6 | 6.08 | 2.34 |
| | ДМФА | 10.116 | 11.169 | 4.02 | 1.19 | 0.50 | 10.279 | 120.8 | 6.45 | 2.71 |
| | ДМСО | 9.902 | 11.176 | 4.27 | 1.18 | 0.54 | — | — | — | — |
| | ГМФА | 9.601 | 11.171 | 4.76 | 0.96 | 0.28 | — | — | — | — |
| 2-амино-бензотиазол | CCl ₄ | — | — | — | — | — | 11.091 | 109.3 | 1.71 | 0.39 |
| | CH ₃ CN | — | — | — | — | — | 10.756 | 111.5 | 4.89 | 1.50 |
| | Диоксан | 10.114 | 11.230 | 4.84 | 1.67 | 0.37 | 10.374 | 120.5 | 5.72 | 2.22 |
| | ТГФ | 9.998 | 11.211 | 5.16 | 1.69 | 0.41 | 10.314 | 122.7 | 6.57 | 2.82 |
| | ДМФА | 9.915 | 11.216 | 5.39 | 1.53 | 0.58 | 10.219 | 118.5 | 6.53 | 2.60 |
| | ДМСО | 9.813 | 11.207 | 5.56 | 1.44 | 0.69 | — | — | — | — |
| ГМФА | 9.454 | 11.214 | 5.73 | — | 0.45 | — | — | — | — | |

Как показывают проведенные ранее исследования [5], небольшая (менее 1%) динамическая неэквивалентность связей NH в свободных молекулах практически не сказывается на величине коэффициентов формы нормальных колебаний и электрооптических параметрах $\partial\mu/\partial q$ и $\partial\mu/\partial q'$.

Переход от анилина к 2-аминотиазолу сопровождается увеличением валентного угла $\gamma(\text{HNN})$ примерно на 3° , возрастанием силовых постоянных $K(\text{NH})$ и электрооптических параметров $\partial\mu/\partial q$ и $\partial\mu/\partial q'$. Таким образом, в соединениях R-NH₂ тиазольный радикал оказывает на аминогруппу большее поляризующее воздействие, чем фенильный.

В приближении DFT-B3LYP/6-31G** и ab initio MP2/6-31G** произведен расчет распределения зарядов (по Малликену) на атомах свободных молекул 2-аминотиазола и 2-аминобензотиазола (рис. 8, 9). Согласно расчетам, на атомах C₂, C₄ и S₁ тиазольного цикла имеется избыточный положительный заряд, тогда как на атомах N₃ и C₅ – отрицательный. Это подтверждает вывод о существенной делокализации внешних электронов атомов C₂, C₄, S₁, что обуславливает в тиазольном цикле их высокую подвижность. Переход от 2-аминотиазола к 2-аминобензотиазолу сопровождается увеличением абсолютной величины заряда на атомах N₃(-), C₂, C₄(+) и уменьшением зарядов на атомах S₁(+) C₅(-). Полярность аминогруппы при этом также возрастает. Это приводит к повышению частот валентных колебаний аминогруппы, увеличению интегральной интенсивности полос, валентного угла $\gamma(\text{HNN})$ и дипольного момента μ_0 .

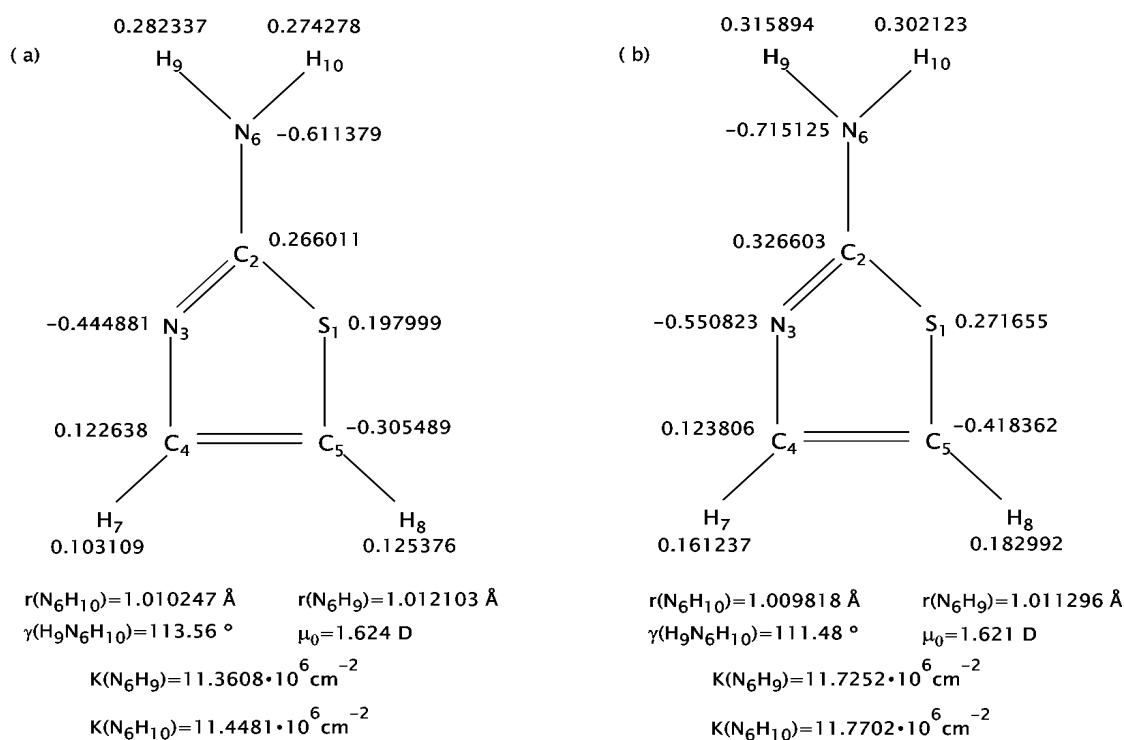


Рис. 8. Схема распределения заряда (по Малликену) на атомах молекулы 2-аминотиазола. а) DFT – B3LYP/6-31G**. б) MP2/6-31G**.

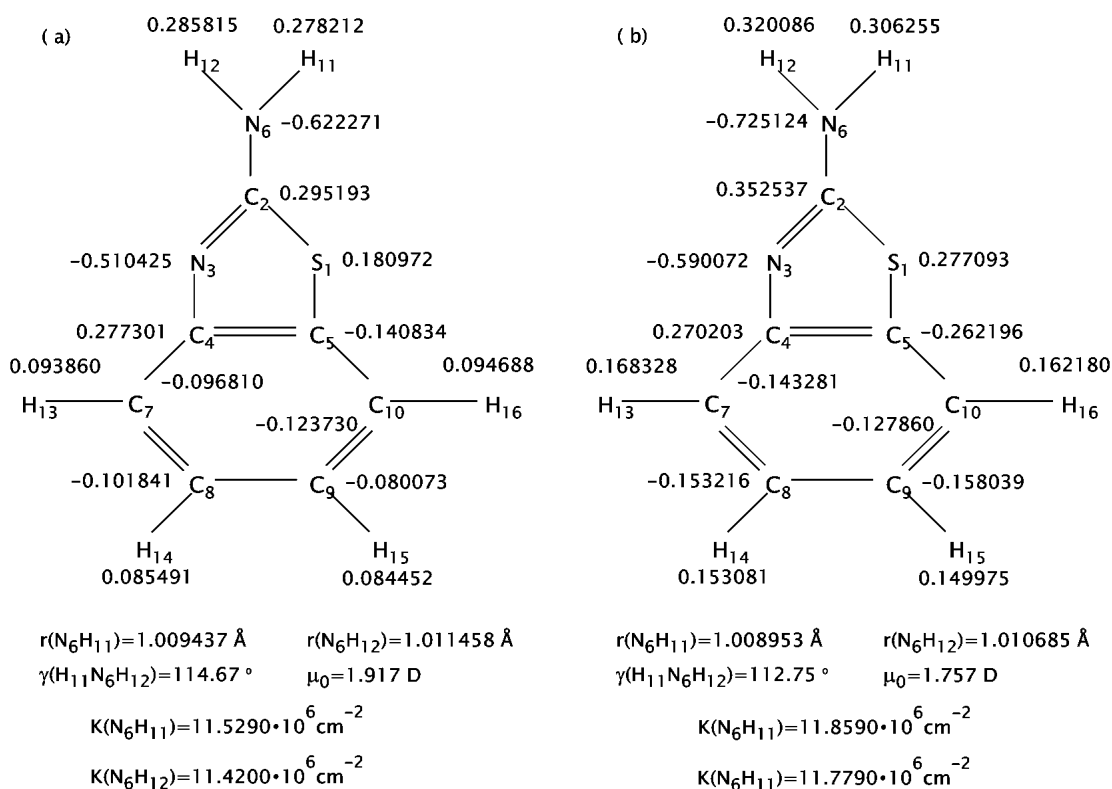


Рис. 9. Схема распределение заряда (по Малликену) на атомах молекулы 2-аминобензотиазола. а) DFT – B3LYP/6-31G**. б) MP2/6-31G**.

Нами исследованы комплексы с Н-связью состава 1:1 2-аминотиазолов с различными протоноакцепторами в CCl_4 . Спектральные характеристики полос поглощения $\nu_c(NH)$, $\nu_f(NH)$ комплексов состава 1:1 2-аминотиазолов с протоноакцепторами приведены в табл. 11.

Таблица 11.

Спектральные характеристики полос поглощения валентных колебаний аминогруппы для комплексов с Н-связью (1:1) 2-аминотиазолов с различными протоноакцепторами в CCl_4 (T=298 K).

| Донор протона | Акцептор протона | $\nu_f(NH)$ | | Положение максимумов полос поглощения в области Ферми-резонанса | | | $\nu_c(NH)$ | | | |
|----------------------|------------------|-----------------------|---|---|------|------|---------------------------|------------------------------------|---|------|
| | | ν_f (cm^{-1}) | $V_f \cdot 10^{-3}$ ($dm^3 M^{-1} cm^{-2}$) | (см ⁻¹) | | | $M_c^{(1)}$ (cm^{-1}) | $2(M_c^{(2)})^{1/2}$ (cm^{-1}) | $V_c \cdot 10^{-3}$ ($dm^3 M^{-1} cm^{-2}$) | |
| 2-амино-тиазол | Диоксан | 3477 | 6.85 | — | 3202 | 3340 | 3301 | 151 | 22.3 | |
| | ТГФ | 3473 | 8.51 | — | 3200 | 3325 | 3292 | 144 | 32.0 | |
| | ДМФА | 3473 | 6.72 | 3127 | 3190 | 3335 | 3280 | 136 | 39.6 | |
| | ДМСО | 3472 | 6.18 | 3137 | 3185 | 3310 | 3247 | 157 | 45.5 | |
| | ГМФА | 3469 | 4.41 | 3140 | 3170 | 3275 | 3199 | 169 | 58.7 | |
| 2-амино-бензо-тиазол | Диоксан | 3482 | 10.84 | — | 3200 | 3330 | — | 3280 | 174 | 56.8 |
| | ТГФ | 3478 | 11.11 | — | 3195 | 3320 | — | 3262 | 168 | 65.6 |
| | ДМФА | 3478 | 9.56 | 3150 | 3202 | 3225 | 3325 | 3249 | 174 | 72.5 |
| | ДМСО | 3476 | 8.56 | 3145 | 3180 | 3225 | 3302 | 3233 | 177 | 77.5 |
| | ГМФА | 3475 | 7.45 | 3126 | 3170 | 3225 | 3275 | 3175 | 205 | 81.5 |

Из табл. 11 видно, что максимум полосы $\nu_f(\text{NH})$ комплексов 1:1 2-аминотиазолов с протоноакцепторами смещается по отношению к полосе $\nu_m^{\text{as}}(\text{NH}_2)$ в низкочастотную область спектра на 20-25 cm^{-1} . Интегральная интенсивность полос $\nu_f(\text{NH})$ в ряду протоноакцепторов: диоксан, ТГФ, ДМФА, ДМСО, ГМФА вначале возрастает, а затем уменьшается. Причем, относительные изменения интегральной интенсивности V_c полос поглощения $\nu_c(\text{NH})$ 2-аминотиазола происходят гораздо быстрее, чем у 2-аминобензотиазола.

Экспериментальные (табл. 11) и расчетные (табл. 12) частоты валентных колебаний аминогруппы 2-аминотиазолов в комплексах с Н-связью (1:1) достаточно близки. Коэффициенты формы, определяющие вклад координат q_1 и q_2 в валентные колебания $\nu_c(\text{NH})$, $\nu_f(\text{NH})$ при переходе от свободных молекул (табл. 9) к связанным (табл. 12) существенно меняются.

Таблица 12.

Частоты и нормированные коэффициенты формы нормальных колебаний 2-аминотиазолов в комплексах с Н-связью (1:1) с различными протоноакцепторами.

| Соединение | Акцептор протона | Отнесение полос | Частоты нормальных колебаний (cm^{-1}) (расчетные) | Нормированные коэффициенты формы | | |
|----------------------|------------------|--------------------|---|----------------------------------|---------|----------|
| | | | | q_1 | q_2 | γ |
| 2-амино-тиазол | Диоксан | $\nu_c(\text{NH})$ | 3301.3 | 0.9898 | 0.2825 | -0.0228 |
| | | $\nu_f(\text{NH})$ | 3477.1 | 0.3076 | -0.9976 | 0.0171 |
| | ТГФ | $\nu_c(\text{NH})$ | 3297.9 | 0.9930 | 0.2719 | -0.0222 |
| | | $\nu_f(\text{NH})$ | 3472.9 | 0.2971 | -1.0005 | 0.0173 |
| | ДМФА | $\nu_c(\text{NH})$ | 3279.9 | 0.9984 | 0.2531 | -0.0213 |
| | | $\nu_f(\text{NH})$ | 3472.9 | 0.2784 | -1.0055 | 0.0179 |
| | ДМСО | $\nu_c(\text{NH})$ | 3246.9 | 1.0088 | 0.2118 | -0.0190 |
| | | $\nu_f(\text{NH})$ | 3472.1 | 0.2374 | -1.0149 | 0.0191 |
| | ГМФА | $\nu_c(\text{NH})$ | 3199.0 | 1.0173 | 0.1717 | -0.0158 |
| | | $\nu_f(\text{NH})$ | 3469.2 | 0.1975 | -1.0225 | 0.0202 |
| 2-амино-бензо-тиазол | Диоксан | $\nu_c(\text{NH})$ | 3280.0 | 1.0009 | 0.2435 | -0.0213 |
| | | $\nu_f(\text{NH})$ | 3481.9 | 0.2692 | -1.0078 | 0.0185 |
| | ТГФ | $\nu_c(\text{NH})$ | 3261.9 | 1.0057 | 0.2249 | -0.0211 |
| | | $\nu_f(\text{NH})$ | 3478.0 | 0.2507 | -1.0121 | 0.0189 |
| | ДМФА | $\nu_c(\text{NH})$ | 3249.1 | 1.0092 | 0.2101 | -0.0192 |
| | | $\nu_f(\text{NH})$ | 3478.0 | 0.2359 | -1.0153 | 0.0194 |
| | ДМСО | $\nu_c(\text{NH})$ | 3233.0 | 1.0123 | 0.1961 | -0.0182 |
| | | $\nu_f(\text{NH})$ | 3475.9 | 0.2221 | -1.0181 | 0.0197 |
| | ГМФА | $\nu_c(\text{NH})$ | 3175.0 | 1.0204 | 0.1542 | -0.0144 |
| | | $\nu_f(\text{NH})$ | 3474.6 | 0.1805 | -1.0253 | 0.0209 |

Наибольший вклад в колебание $\nu_c(\text{NH})$ дает координата q_1 , тогда как в колебание $\nu_f(\text{NH})$ – координата q_2 . С увеличением прочности Н-связи в ряду протоноакцепторов: диоксан, ТГФ, ДМФА, ДМСО, ГМФА относительное различие коэффициентов q_1 и q_2 возрастает, что соответствует увеличению характеристичности колебаний $\nu_c(\text{NH})$, $\nu_f(\text{NH})$.

Изменение силовой постоянной $K_1(\text{NH})$ аминогруппы в 2-аминотиазолах при переходе от свободных молекул к комплексам (1:1) имеет то же значение, что и для замещенных анилинов. Небольшое увеличение ($\sim 1\text{-}2\%$) силовой постоянной $K_2(\text{NH})$ для несвязанной NH-группы в комплексах 1:1 является прямым свидетельством слабой поляризации аминогруппы под влиянием протоноакцептора.

Положение $M_c^{(1)}$ комплексов с Н-связью (1:1) зависит от величины $(K_1(\text{NH}))^{1/2}$ практически линейно. Уравнение линейной регрессии имеет вид:

$$M_c^{(1)}(1:1) = 0.9866 (K_1(\text{NH}))^{1/2} + 142.0; n=10, r=0.9999 \quad (9)$$

Между электрооптическими параметрами $\partial\mu_1\partial q_1$ и величинами $(K_1(\text{NH}))^{1/2}$ комплексов состава 1:1 имеют место нелинейные соотношения, которые достаточно хорошо аппроксимируются параболическими функциями.

Для комплексов 2-аминотиазола с протоноакцепторами:

$$\partial\mu_1\partial q_1(1:1) = -1.1694 \cdot 10^{-4} K(\text{NH}) + 0.7231 (K(\text{NH}))^{1/2} - 1111.9; n=5, r=0.9994 \quad (10)$$

Для комплексов 2-аминобензотиазола:

$$\partial\mu_1\partial q_1(1:1) = -1.5105 \cdot 10^{-4} K(\text{NH}) + 0.9376 (K(\text{NH}))^{1/2} - 1450.3; n=5, r=0.9612 \quad (11)$$

Термодинамические характеристики комплексов с Н-связью состава 1:1 – энтальпия $-\Delta H_1$ и энтропия ΔS приведены в табл. 13.

Таблица 13.

Термодинамические характеристики и константы равновесия комплексов с Н-связью (1:1) 2-аминотиазолов с различными протоноакцепторами в CCl_4 .

| Донор протона | Акцептор протона | $-\Delta H_1$, (Ккал M^{-1}) | $-\Delta S$, (кал $\text{M}^{-1}\text{K}^{-1}$) | K_{298} , (dm^3M^{-1}) |
|-------------------------|------------------|--|--|---|
| 2-амино- тиазол | Диоксан | 3.6 | 9.60 | 2.38 |
| | ТГФ | 4.0 | 11.60 | 3.17 |
| | ДМФА | 3.6 | 8.80 | 4.54 |
| | ДМСО | 4.9 | 11.40 | 12.39 |
| | ГМФА | 5.4 | 10.19 | 54.0 |
| 2-амино- бензотиазол | Диоксан | 4.0 | 12.11 | 2.05 |
| | ТГФ | 3.8 | 11.60 | 3.71 |
| | ДМФА | 4.7 | 11.61 | 7.95 |
| | ДМСО | 5.6 | 11.73 | 25.21 |
| | ГМФА | 6.0 | 11.87 | 55.44 |

Для комплексов 2-аминотиазола с диоксаном, ТГФ, ДМФА энтальпии $-\Delta H_1$ достаточно близки, хотя в других случаях, например, при ассоциации с анилином [1], ДМФА проявляет себя более сильным протоноакцептором, чем диоксан и ТГФ. Примерно такова же величина $-\Delta H_1$ и для комплексов состава 1:1 2-аминобензотиазола с диоксаном и ТГФ, однако, при ассоциации с ДМФА

энтальпия процесса комплексообразования заметно меняется. Все это служит косвенным подтверждением заметного вклада в механизм комплексообразования 2-аминотиазолов с диоксаном и ТГФ переноса заряда по водородному мостику.

Энергетические характеристики $-\Delta H_1$ комплексов состава 1:1 2-аминотиазолов наиболее близки к 2-аминопиримидину. При этом 2-аминобензотиазол оказывается более сильным протонодонором, чем 2-аминотиазол (табл. 13).

Образование комплексов состава 1:2 2-аминотиазолов с наиболее слабым из используемых протоноакцепторов – CH_3CN приводит к появлению четко выраженных полос поглощения $\nu_c^s(\text{NH}_2)$ и $\nu_c^{as}(\text{NH}_2)$, смещенных относительно полос мономеров в низкочастотную область спектра, рис. 10. По мере увеличения низкочастотного сдвига $\nu_c^s(\text{NH}_2)$ в ряду протоноакцепторов: CH_3CN , диоксан, ТГФ, ДМФА наблюдается увеличение интенсивности полосы $2\delta_c(\text{HNH})$ вследствие резонанса Ферми колебаний $\nu_c^s(\text{NH}_2)$ и $2\delta_c(\text{HNH})$. Одновременно наблюдается все большее перекрывание высокочастотной компоненты ферми-резонансного дублета с полосой $\nu_c^{as}(\text{NH}_2)$ комплексов с Н-связью.

Силовые постоянные $K(\text{NH})$, валентные углы $\gamma(\text{HNH})$ и электрооптические параметры аминогруппы $\partial\mu/\partial q$ и $\partial\mu/\partial q'$ 2-аминотиазолов приведены в табл. 10.

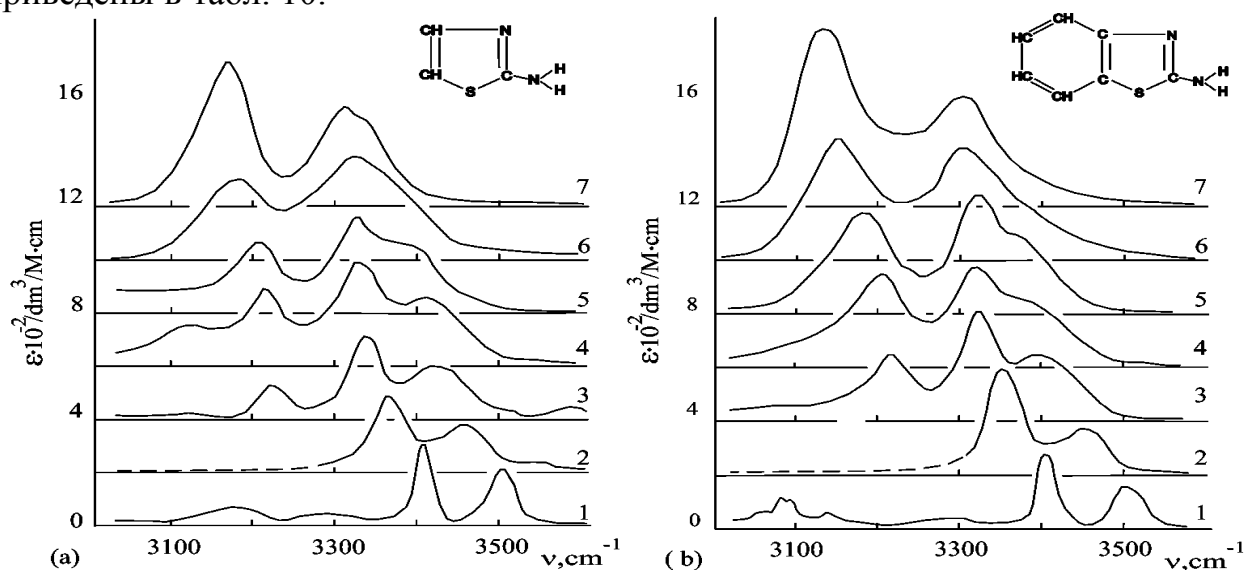


Рис. 10. Полосы поглощения валентных колебаний аминогруппы 2-аминотиазола (а) и 2-аминобензотиазола (b) комплексов с Н-связью состава 1:2 с различными протоноакцепторами. 2-аминотиазол: 1: CCl_4 ; 2: CH_3CN ($C=0.03\text{M}$); 3: Диоксан ($C=0.05\text{M}$); 4: ТГФ ($C=0.07\text{M}$); 5: ДМФА ($C=0.2\text{M}$); 6: ДМСО ($C=0.2\text{M}$); 7: ГМФА ($C=0.3\text{M}$); 2-аминобензотиазол: 1: CCl_4 ; 2: CH_3CN ($C=0.2\text{M}$); 3: Диоксан ($C=0.1\text{M}$); 4: ТГФ ($C=0.15\text{M}$); 5: ДМФА ($C=0.15\text{M}$); 6: ДМСО ($C=0.2\text{M}$); 7: ГМФА ($C=0.2\text{M}$);

Между параметрами $M_s^{(1)}$, $M_{as}^{(1)}$ и $(K(\text{NH}))^{1/2}$ свободных молекул и комплексов с Н-связью состава 1:1 2-аминотиазолов с протоноакцепторами наблюдается общая линейная корреляция:

$$M_s^{(1)} (\text{free, 1:2}) = 1.2106 (K(\text{NH}))^{1/2} - 618.13; n=10, r=0.9976 \quad (12)$$

$$M_{as}^{(1)} (\text{free, 1:2}) = 0.8982 (K(\text{NH}))^{1/2} + 506.2; n=10, r=0.0060 \quad (13)$$

Для свободных молекул и комплексов состава 1:2 линейная корреляция наблюдается также между электрооптическими параметрами $\partial\mu/\partial q$, $\partial\mu/\partial q'$ и $(K(\text{NH}))^{1/2}$:

$$\partial\mu/\partial q (\text{free, 1:2}) = -3.7507 \cdot 10^{-2} (K(\text{NH}))^{1/2} + 126.8; n=10, r=0.9681 \quad (14)$$

$$\partial\mu/\partial q' (\text{free, 1:2}) = -1.8409 \cdot 10^{-2} (K(\text{NH}))^{1/2} + 61.7; n=10, r=0.9788 \quad (15)$$

Параметры $a = \partial Y / \partial x$, определяющие чувствительность $Y = \partial\mu/\partial q$, $\partial\mu/\partial q'$ к изменению $x = (K(\text{NH}))^{1/2}$ для 2-аминотиазолов примерно в два раза больше, чем для 2-аминопиридинов и 2-аминопиримидинов.

Для свободных и связанных Н-связью (1:2) с различными протоноакцепторами молекул 2-аминотиазолов общая линейная корреляция между спектральной разностью $\Delta M^{(1)} = M_{as}^{(1)} - M_s^{(1)}$ и валентным углом $\gamma(\text{HNH})$ имеет вид:

$$\Delta M^{(1)} (\text{free, 1:2}) = 3.24 \gamma(\text{HNH}) - 255.9; n=9, r=0.9997 \quad (16)$$

Валентные углы $\gamma(\text{HNH})$ несвязанных молекул 2-аминопиридина, 2-аминопиримидина и 2-аминотиазолов оказались довольно близкими ($\sim 109^\circ$). Спектральные моменты $M_s^{(1)}$, $M_{as}^{(1)}$ и силовые постоянные $K(\text{NH})$ свободных молекул 2-аминотиазолов в CCl_4 несколько меньше, чем для 2-аминопиридина [2] и 2-аминопиримидина [3]. При этом, также как в 2-аминопиридине, связи NH аминогруппы 2-аминотиазолов оказываются неэквивалентным.

В соединениях R-NH₂ тиазольный радикал, по сравнению с пиридиновым и пиримидиновым повышает чувствительность электрооптических параметров $\partial\mu/\partial q$ и $\partial\mu/\partial q'$ свободных и связанных Н-связью (1:2) с протоноакцепторами молекул 2-аминотиазолов к изменению силовых постоянных $K(\text{NH})$.

Для комплексов состава 1:1 зависимости параметров $\partial\mu_1/\partial q_1$ от величины $K_1(\text{NH})$ являются нелинейными и индивидуальны для каждого 2-аминотиазола, тогда как для аминопиридинов и аминопиримидинов эти зависимости общие и близки к линейным [2, 3].

Особенности в характере изменения динамических и электрооптических характеристик аминогруппы 2-аминотиазолов в комплексах с Н-связью обусловлены увеличением подвижности делокализованных свободных пар электронов в тиазольном цикле по сравнению с пиридиновым и пиримидиновым.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.

1. Показано, что в температурном интервале 288-338К спектральные характеристики полос поглощения аминогруппы мономеров и комплексов меняются практически линейно. Определены параметры уравнений линейной регрессии $Y = aT + b$ ($Y = M^{(0)}$, $M^{(1)}$, $2(M^{(2)})^{1/2}$).
2. Исследовано влияние положения и числа атомов азота в ароматическом кольце на спектральные, геометрические, силовые и электрооптические характеристики гетероциклических ароматических аминов. Показано, что

наибольшее влияние на спектральные характеристики аминогруппы несвязанных ароматических аминов оказывают атомы азота, находящиеся в орто-положении. Увеличение числа атомов азота в кольце сопровождается увеличением валентного угла $\gamma(\text{HNN})$, силовых постоянных $K(\text{NH})$ и электрооптических параметров $\partial\mu/\partial q$ и $\partial\mu/\partial q'$.

3. Проведено сравнительное исследование спектральных характеристик, геометрических, силовых и электрооптических параметров аминогруппы 2-аминотиазола и 2-аминобензотиазола. Показано, что тиазольное кольцо в сопряжении с бензольным приводит к повышению частот и увеличению интегральной интенсивности полос поглощения валентных колебаний аминогруппы.
4. Установлено, что связи NH аминогруппы исследованных ароматических аминов неэквивалентны. Однако, в случае 2-аминопиразина и 3-амино-1,2,4-триазина динамическая неэквивалентность связей NH невелика и не приводит к заметному расщеплению полос $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{ND})$ в изотопических молекулах $\text{R-NH}_1\text{D}_2$ и RND_1H_2 , тогда как в 2-аминотиазолах расщепление указанных полос обнаруживается экспериментально.
5. Изучена динамическая, электрооптическая и энергетическая неэквивалентности связей NH аминогруппы в комплексах с H-связью состава 1:1 и 1:2 исследуемых соединений с протоноакцепторами. Большая прочность H-связи в комплексах состава 1:1, по сравнению с комплексами 1:2, подтверждается независимыми расчетами силовых постоянных $K(\text{NH})$ в приближении модели R-NH_2 валентно-силового поля и квантовомеханическими расчетами в приближении DFT-B3LYP/6-31G** и ab initio MP2/6-31G**.
6. Между спектральными, геометрическими, динамическими и электрооптическими характеристиками аминогруппы свободных и связанных H-связью молекул установлены корреляционные соотношения, позволяющие определять важные характеристики молекул на основе исследований ИК-спектров.
7. Для исследованных гетерозамещенных ароматических аминов установлено, что квантовомеханические методы правильно отражают тенденцию в изменении спектральных, геометрических, силовых характеристик аминогруппы в зависимости от рода, положения и числа гетероатомов в ароматическом кольце и оказываются достаточно эффективными при исследовании систем с водородными связями. Полученные в работе результаты могут быть полезными для исследователей, работающих в области молекулярной физики, химии, фармакологии, биологии и медицины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borisenko V.E. Thermodynamics of the formation of complex between aniline derivatives and proton acceptors in solution / V.E. Borisenko, D.S. Kuzmin, A.V. Morev, A. Koll // Journal of Molecular Liquids. – 2000. – 88. – P. 259-276.
2. Borisenko V.E. Dynamic, electrooptical and energetic nonequivalency of NH bonds in 1:1 and 1:2 complexes of aminopyridines with proton acceptors / V.E. Borisenko, A.V. Morev, I. Faizullin, A. Koll // Journal of Molecular Structure. – 2001. – 560. – P. 121-136.
3. Borisenko V.E. The influence of hetero-substitution in the aromatic ring of amino pyrimidine on amino group characteristics in free and H-bonded molecules / V.E. Borisenko, S.A. Krekov, A.G. Guzemin, A. Koll // Journal of Molecular Structure. – 2003. – 646. – P. 125-140.
4. McCellan A.L. Tables of Experimental Dipole Moments, vol. 3 / Kahara Enterprises. – El Cerrito, CA, – 1989.
5. Borisenko V.E. Infrared spectra, dynamic and electrooptical parameters of aminogroup of substituted anilines in H-bonded 1:1 complexes / V.E. Borisenko, E.I. Tuchkova // Spectroscopy Letters. - 1994. – 27(6). – P. 741-762.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Колмаков Э.Э. Автоматизированная система обработки измерений на спектрофотометре SPECORD-75IR / Э.Э. Колмаков // ВНКСФ-8 (Восьмая Всероссийская Научная Конференция Студентов-физиков и молодых ученых), Сборник тезисов. – Екатеринбург, 2002 г. – с. 696-698.
2. Колмаков Э.Э. Автоматизированная система обработки измерений на спектрофотометре SPECORD-75IR / Э.Э. Колмаков // Вестник ТюмГУ. – 2002. – №.3 – с. 125-131.
3. Borisenko V.E. Nitrogen-containing heterocyclic aromatic amines in H-bonded 1:1 and 1:2 complexes with various proton acceptors in solutions. / V.E. Borisenko, E.E. Kolmakov, A.G. Rjasnyy // Metody fizikochemiczne badania addziatywan miedzyczasteczkowych w ukladach biologicznych, Szkola Fizykochemii Organicznej, Wroclaw, – 2003 – P. 40,41.
4. Borisenko V.E. Hydrogen bonds of 2-aminothiazoles in intermolecular complexes (1:1 and 1:2 composition) with proton acceptors in solutions. / V.E. Borisenko, E.E. Kolmakov, A.G. Rjasnyi // XVII International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals”, Beregove, Crimea, Ukraine, – 20.09 – 26.09.2005. P-7, – P. 81-82.
5. Borisenko V.E. Hydrogen bonds of 2-aminothiazoles in intermolecular complexes (1:1 and 1:2) with proton acceptors in solutions / V.E. Borisenko, A. Koll, E.E. Kolmakov, A.G. Rjasnyi // Journal of Molecular Structure. – 2006. – v. 783(1-3) – P. 101-115.