

На правах рукопису

КОЗІОЛ
Яцек Юліуш

КОМПЛЕКСИ ПІРИДИНОВИХ АНАЛОГІВ
ПОЛІНІТРОБЕНЗЕНІВ

Спеціальність 02.00.04 - фізична хімія

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Львів - 1997

544+930.2

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00751816 (S)

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в інституті хімії Вищої Педагогічної Школи (м.Ченстохова, Польща)

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук **Макітра Р.Г.**, провідний науковий співробітник відділення фізхімії і технології горючих копалин Інституту фізичної хімії НАН України, м. Львів;

доктор хімічних наук **Никипанчук М.В.**, професор, завідувач кафедру загальної хімії Державного університету "Львівська політехніка";

доктор хімічних наук **Банах О.С.**, професор кафедри фізколоїдної хімії Львівського державного медичного університету;

Провідна установа: кафедра фізичної та колоїдної хімії Державного університету "Львівська політехніка".

Захист відбудеться 25 березня 1997 р. о 16 год. на засіданні спеціалізованої ради Д.04.04.03 з хімічних наук у Львівському держуніверситеті (290005, м.Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6)

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Львівського державного університету (вул. Драгоманова, 5)

Автореферат розіслано 22 лютого 1997 р.

Вчений секретар спеціалізованої ради

Мокра І.Р.

AB - 37.044

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Пікринова кислота відома своєю високою реакційною здатністю, що проявляється в утворенні солей або молекулярних комплексів в залежності від хімічних характеристик речовин, з якими вона реагує. Продукти реакцій з пікриновою кислотою, так звані пікрати, знайшли широке застосування в фізичній і аналітичній хімії та кристалохімії. Тому зріс інтерес до кристалічної структури пікратів від декількох праць у 1960 році до шістдесяти у 1989 році. Температури топлення кристалічних пікратів складають цінну інформацію у якісному хімічному аналізі.

У 1965 році опубліковано працю, у якій показано, що 1-Н-3,5-динітропіридин-2-он утворює, подібно як і пікринова кислота, кристалічні сполуки з багатьма органічними речовинами різної хімічної природи. Ці сполуки суттєво відрізняються за температурами топлення і в деяких випадках спостерігається достатня їх відмінність для різних структурних ізомерів. В цій праці відзначається також, що природа цих речовин подібна до відповідних пікратів. Тому цікавим було проведення досліджень, які дали б змогу встановити природу взаємодії у комплексах пікринової кислоти і її аналогів, які можна трактувати як найпростіші моделі біологічно важливих гетероциклічних сполук.

Роль міжмолекулярної взаємодії, що часто приводить до утворення молекулярних комплексів є неоцінима. Проведення досліджень у цій області вносить багато цінної інформації для пізнання і виявлення механізмів хімічних реакцій, механізмів дії ліків, значення реакцій з периферичним апаратом в живих організмах та неживій матерії.

ЛІВІЙ В. Стефаніка
АН України

Мета роботи. Дослідження здатності піридинових аналогів пікринової кислоти і деяких полінітробензенів до утворення молекулярних комплексів з вибраними основами, а саме похідними піридину. Мету зrealізовано шляхом вияснення природи міжмолекулярної взаємодії у вибраних системах із застосуванням сучасних фізико-хімічних методів аналізу. Важливим у проведених дослідженнях було вияснення реакційної здатності атома азоту піридинового кільця у порівнянні із функцією, яку виконує нітрогрупа в полінітробензенах. До опису та пояснення деяких явищ спостережених у міжмолекулярній взаємодії досліджених систем використано також квантово-хімічні розрахунки напівемпіричними методами такими як: SCF LCAO MO PPP/CI-1 та SCF LCAO MO INDO/CI-1.

Основні завдання роботи:

- отримання кристалічних комплексів піридинових аналогів полінітробензенів з можливим аналітичним застосуванням;
- визначення характеру міжмолекулярної взаємодії в системах: полінітробензени - піридинові основи та піридинові аналоги полінітробензенів - піридинові основи;
- визначення на основі спектроскопічних досліджень термодинамічних характеристик досліджених комплексів;
- підтвердження деяких гіпотез, що базуються на експериментальних даних і відносяться до структури взаємодіючих сполук або структури молекул, що утворюють комплекс шляхом здійснення квантово-хімічних розрахунків;
- порівняння електроакцепторних властивостей нітрогрупи з властивостями атому азоту піридинового кільця.

Наукова новизна роботи. В роботі розроблено наукові основи синтезу молекулярних комплексів з використанням як донорів протонів 1-Н-3,5-, 1-метил-3,5-динітропіридонів, 2-метокси-3,5-, 3-гідрокси-, N-оксо-ди- і тринітропіридинів і одержано 80 комплексів в кристалічному стані. Досліджено структуру комплексів і встановлено тип взаємодії у синтезованих комплексах. Встановлено спектрохімічний ряд акцепторів протонів. Проведено порівняльний аналіз вкладу атомів азоту піридинового кільця і нітрогрупи полінітробензенів у процесі зв'язування аддуктів в комплексі.

Основні положення, представлені до захисту:

1. Особливості фізико-хімічної взаємодії в молекулярних комплексах піридинових аналогів полінітробензенів.
2. Концепція подібності електроакцепторних властивостей нітрогрупи і атому азоту піридинового кільця.
3. Зв'язок між значеннями pK_a полінітробензенів і їх піридинових аналогів з величинами констант стійкості їх комплексів.
4. Зв'язок між природою/видом міжмолекулярних взаємодій та хімічною будовою взаємодіючих молекул.

Особистий внесок автора: Автором дисертації особисто проведено синтез молекулярних комплексів піридинових аналогів полінітробензенів, експериментально перевірено їх склад, проведено фізико-хімічні дослідження з використанням спектральних методів (в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній областях, ЯМР-спектри), кондуктометричні та інші.

Одержані експериментальні результати були опрацьовані та проаналізовані. На їх основі були встановлені основні закономірності в будові молекулярних комплексів, встановлена природа зв'язуючих сил. Ці узагальнені результати з проблеми молекулярних комплексів піридинових аналогів полінітробензенів опубліковані автором в одноосібній монографії.

Співавтори опублікованих статей надали допомогу при проведенні квантово-хімічних розрахунків.

Написання всіх розділів дисертації - огляд літературних даних, експериментальна частина та обговорення, а також висновки належать автору.

Практична цінність. Дисертаційна робота містить фізико-хімічні характеристики кристалічних комплексів піридинових аналогів полінітробензенів, які можуть бути використані в фізичній та аналітичній хімії, а також у рентгенографічних структурних дослідженнях.

В роботі представлено повне дослідження міжмолекулярної взаємодії всіх ди- та тринітрогідроксопіридинів з метилпіридинами. Порівняно міжмолекулярну взаємодію в цих системах до їх бензенових аналогів. Ці дослідження є фундаментальними і можуть мати значення для вивчення механізмів інших подібних хімічних реакцій, поглиблення знань в галузі специфічних міжмолекулярних взаємодій типу утворення водневого зв'язку чи переносу заряду.

Апробація роботи. Основні положення та результати роботи викладені на з'їздах Польського Наукового Хімічного Товариства: Лодзь (1978), Краків (1980), Люблін (1982), Познань (1985), Лодзь (1988); міжнародному з'їзді Чехословацького Наукового Хімічного Товариства Оломоуц (1983); IV Міжнародна конференція "Вода та іони в біологічних системах", Бухарест (1987) та VI Польсько-Радянський семінар "Водневі зв'язки", Познань (1990).

Публікації. Матеріали дисертації опубліковані в 17 роботах, в тому числі 2 монографіях, та 15 наукових статтях.

Об'єм роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, шести розділів, які містять виклад роботи, висновків та списку літературних джерел. Дисертація викладена на 226 сторінках, містить 73 таблиці, 27 рисунків. Список використаних літературних джерел нараховує 233 назви.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі (1 розділ) обґрунтовується актуальність теми, мета, наукова новизна та практична цінність роботи.

У другому розділі приведено аналіз літературних даних, що відносяться до молекулярних комплексів полінітробензенів і полінітрофенолів, особливу увагу звертаючи на комплекси пікринової кислоти, 1,3,5-тринітробензену, 2,4,6-тринітроанізола та деяких моно- і динітрофенолів. Фенол і його нітропохідні у міжмолекулярній взаємодії поведуться як акцептори електронного заряду і/або донори протону. У крайньому випадку донорування протону приводить до утворення відповідних фенольних іонів. У випадку гідроксонітропіридинів, які можна вважати піридиновими аналогами полінітрофенолів, ситуація дещо ускладнюється. Відомо, що піридин-2- і -4-он характеризуються кето-енольною таутомерією. В той час 3-гідроксопіридини в залежності від концентрації середовища і замісників, супутніх з гідроксогрупою, проявляють значно складнішу систему можливих рівноваг. Аналіз літературних даних приводить до висновку, що заміщені піридин-2- і -4-они виступають найчастіше у піридоновій (кетонній) формі, при цьому особлива увага звертається на умови, до яких відносяться ці твердження, тобто концентрація середовища і розчинник. Якщо йдеться про 3-гідроксопіридин, то доступні дані вказують на існування цієї сполуки у розчинах з полярним розчинником у дисоційованій формі (піридиновий аніон) або дисоційованій і додатково зпротонізованій на кільцевім атомі азоту.

Третій розділ дисертаційної роботи містить опис методики проведених досліджень. З метою реалізації поставлених завдань у проведених дослідженнях використано різноманітну техніку

фізико-хімічних досліджень, та як допоміжну і підтверджуючу, використано методики квантово-хімічних розрахунків напівемпіричними методами типу SCF LCAO MO INDO/CI-1 та SCF LCAO MO PPP/CI-1.

Сполуки, які були вихідними для отримання молекулярних комплексів і подальшого їх фізико-хімічного дослідження, частково були комерційного походження, інші були синтезовані на основі методик, взятих із літератури.

Молекулярні комплекси, які вдалося отримати у кристалічному вигляді, одержано з використанням стандартних методик. Склад одержаних комплексів визначався елементним аналізом на вміст в них азоту.

Спектральні дослідження синтезованих комплексів або взаємодіючих систем, на основі яких утворюється комплекс, включають абсорбційні спектри в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній областях.

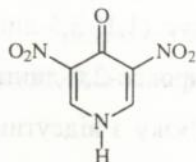
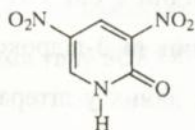
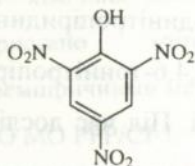
Константа стійкості (K) і ентальпія утворення (ΔH^0) є основними величинами, які характеризують комплекси з перенесенням заряду акцептора і дозволяють судити про активність даного акцептора. Визначення константи стійкості, як функції від температури, дозволяє визначити зміну ентальпії утворення комплексу. Більшість відомих методик визначення констант стійкості відносяться до дослідження рівноважних систем, які складаються з молекулярного комплексу та його складових у розчині. У даній роботі використано в основному методики, що базуються на отриманні абсорбційних спектрів в ультрафіолетовій та видимій областях, і розроблені Бенеші, Гільдебрантом та Кетелааром. Використовувались також методи спектрофотометрич-

ного та кондуктометричного визначення величини ρK_a для деяких сполук (1-Н-3,5-динітропіридин-2-он, 1-Н-3,5-динітропіридин-4-он, 3-гідроксо-2,6-динітропіридин та 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридин) в зв'язку з відсутністю цих даних у літературі. Під час досліджень вдосконалено апаратуру, а саме, виготовлена температурна приставка власної конструкції.

Окремим завданням було проведення квантовохімічних розрахунків синтезованих комплексів. У цьому розділі дисертаційної роботи представлено деталі математичного формалізму першої з перелічених методик із оригінальними доповненнями, які відносяться до таких положень як: теорія конфігураційного змішування головних орбіталей HOMO-LUMO, теорія інтенсивності для спектрів у видимій та ультрафіолетовій області (UVVIS) електронно-донорно-акцепторних (EDA) комплексів та врахування взаємодії типу диполь-диполь у вигляді двоелектронного оператора H_{el} . Запропоновано емпіричну формулу для обчислення сили осцилятора з спектрів електронної абсорбції.

Четвертий розділ містить опис проведених досліджень, отримані результати та їх обговорення.

Згідно із запропонованою гіпотезою про аналогію між полінітробензенами і полінітропохідними піридину, піридиновими аналогами пікринової кислоти (РА) можна вважати 2-, 3-, і 4-гідроксодинітропіридини. Крім цього, як вже згадувалося, в умовах проведених досліджень 2- і 4-гідроксодинітропіридини виступають у кетонній формі, тобто як 1-Н-3,5-динітропіридин-2-он (2HDNP) і 1-Н-3,5-динітропіридин-4-он (4HDNP).



Пікринова кислота 1-Н-3,5-динітропіридин-2-он 1-Н-3,5-динітропіридин-4-он
(РА) (2HDNP) (4HDNP)

З метою дослідження комплексоутворюючих властивостей піридинових аналогів пікринової кислоти зроблено спробу отримання кристалічних комплексів із рядом сполук, таких як: піридин, 2-, 3- і 4-піколін, 2-, 3- і 4-амінопіридин, фенантрен, аценафтен, 2,6-диметилнафтален та 1- і 2-нафтиламін.

В роботі зроблено спробу інтерпретації природи зв'язуючих сил у пікратах піридину та ізомерних піколінів. У випадку інших комплексів, в яких складовими молекулами були або первинні ароматичні аміни (2-, 3- і 4-амінопіридин, 1- і 2-нафтиламін), або ароматичні вуглеводні (фенантрен, аценафтен, 2,6-диметилнафтален), розуміння природи зв'язуючих сил є простішим. В Таблицях 1-3 представлено комплекси, які вдалося отримати у кристалічному вигляді.

Таблиця 1. Комплекси пікринової кислоти та їх характеристика.

Донор	% N		Склад комплексу D:A	Тип зв'язку	Температура топлення [°C]
	обчислений	визначений			
піридин	18.18	17.96	1:1	PT	152 - 4
2-піколін	17.39	17.46	1:1	PT	149 - 50
3-піколін	17.39	14.15	1:1	PT	140
4-піколін	17.39	17.42	1:1	PT	152
2-амінопіридин	21.67	21.37	1:1	PT	215
3-амінопіридин	21.67	21.43	1:1	PT	191
4-амінопіридин	23.50	23.72	2:1	PT	208
аценафтен	10.97	11.14	1:1	EDA	154
фенантрен	10.32	10.06	1:1	EDA	131 (розкл.)
2,6-диметилнафтален	13.68	13.51	1:2	EDA	127
1-нафтиламін	13.59	13.66	2:1	PT	174
2-нафтиламін	11.29	11.10	1:1	PT	185

Таблиця 2. Комплекси 2HDNP та їх характеристика.

Донор	% N		Склад комплексу D:A	Тип зв'язку	Температура топлення [°C]
	обчислений	визначений			
піридин	21.21	21.13	1 : 1	PT	101 - 3
2-піколін	20.14	20.31	1 : 1	EDA	161
3-піколін	20.14	20.08	1 : 1	EDA	164 - 5
4-піколін	21.17	21.35	1 : 2	PT	113
2-амінопіридин	25.09	24.96	1 : 2	PT	145
3-амінопіридин	25.09	25.22	1 : 2	PT	160 (розкл.)
4-амінопіридин	26.41	26.38	2 : 1	PT	218
аценафтен	8.52	8.64	2 : 1	EDA	185
фенантрен	11.57	11.39	1 : 1	EDA	148 - 50
2,6-диметилнафтален	15.97	16.03	1 : 2	EDA	154
1-нафтиламін	17.07	16.92	1 : 1	EDA	172
2-нафтиламін	17.07	16.95	1 : 1	EDA	142

Таблиця 3. Комплекси 4HDNP та їх характеристика.

Донор	% N		Склад комплексу D:A	Тип зв'язку	Температура топлення [°C]
	обчислений	визначений			
піридин	21.21	21.35	1 : 1	PT	132 - 3
2-піколін	20.14	20.09	1 : 1	EDA	232
3-піколін	20.14	20.17	1 : 1	EDA	223
4-піколін	21.17	20.93	1 : 2	PT	143
2-амінопіридин	25.09	24.86	1 : 1	PT	198 (розкл.)
3-амінопіридин	25.09	24.91	1 : 1	PT	183
4-амінопіридин	26.41	26.28	2 : 1	PT	216
аценафтен	12.39	12.21	1 : 1	EDA	100 - 1
2,6-диметилнафтален	15.97	16.08	2 : 1	EDA	198
1-нафтиламін	14.20	13.93	2 : 1	PT	155
2-нафтиламін	14.20	14.28	2 : 1	PT	110

Тип зв'язку в комплексах інтерпретовано на основі аналізу абсорбційних спектрів досліджених систем в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній областях (ІЧ-спектри). Наявність в ІЧ-спектрах так званих "смуг солі" свідчить про взаємодію з перенесенням протону (PT), тоді як відсутність такої смуги в ІЧ-спектрі та наявність у UVVIS спектрі смуги, що відповідає перенесенню заряду (CT), свідчить про взаємодію EDA типу.

Аналіз UVVIS спектрів для систем: пікринова кислота-піридин (ізомерні піколіни) в 1,2-дихлоретані та порівняння їх із UVVIS спектрами пікринової кислоти зареєстрованими у воді і 1,2-

дихлоретані приводить до висновку, що пікринова кислота утворює з піридином і ізомерними піколінами іонні пари, стабілізовані міжмолекулярним водневим зв'язком.

Опираючись на літературні та власні дані, а саме на результати аналізу абсорбційних спектрів в інфрачервоній області одержаних кристалічних комплексів, у яких не спостерігається розтягуючих смуг гідроксильних груп (ν_{OH}), можна судити, що обидва піридинових аналоги пікринової кислоти виступають в комплексах у піридоновій формі.

Деякі спектральні характеристики комплексів пікринової кислоти, 1-Н-3,5-динітропіридин-2- і -4-онів приведено в Таблицях 4-6.

Таблиця 4. Комплекси пікринової кислоти та характеристика їх спектрів.

Донор	ν_{OH}	ν_{coli}	$\nu_{NO_2}^{asym}$	$\nu_{NO_2}^{sym}$
пікринова кислота	3110		1560	1343
піридин	3085	2830	1560	1340
2-піколін	3070	2600	1560	1330
3-піколін	3100	2810	1560	1300
4-піколін	3100	2810	1580	1320
2-амінопіридин	3100	2900	1560	1340
3-амінопіридин	3100	2700	1580	1340
4-амінопіридин	3100	2800	1580	1340
аценафтен	3085		1545	1340
фенантрен	3130		1560	1340
2,6-диметилнафтален	3130		1560	1345
1-нафтиламін	3085	2860	1565	1335
2-нафтиламін	3085	2900	1560	1335

Таблиця 5. Основні характеристики ІЧ-спектрів 2HDNP комплексів

Донор	ν_{coli}	$\nu_{C=O}$	$\nu_{NO_2}^{asym}$	$\nu_{NO_2}^{sym}$
2HDNP		1675	1570	1340
піридин	2450	1700	1530	1345
2-піколін		1700	1565	1360
3-піколін		1700	1575	1370
4-піколін	2890	1700	1580	1360
2-амінопіридин	2600	1650	1570	1340
3-амінопіридин	2500	1645	1555	1340
4-амінопіридин	2800	1650	1540	1320
аценафтен		1680	1560	1340
фенантрен		1690	1575	1360
2,6-диметилнафтален		1720	1580	1350
1-нафтиламін		1710	1580	1360
2-нафтиламін		1700	1580	1350

Подібно як і для самої пікринової кислоти (Таблиця 4), яка своєю хімічною будовою робить можливим реалізацію взаємодії типу міжмолекулярного водневого зв'язку або іонного типу, така взаємодія також має місце в усіх комплексах піридинових аналогів пікринової кислоти. Свідчить про це присутність в їх абсорбційних спектрах у інфрачервоній області смуг в області 3000-2000 см^{-1} . Це є так звані смуги "солі".

Таблиця 6. Основні характеристики ІЧ-спектрів 4HDNP комплексів

Донор	$\nu_{\text{солі}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{NO}_2}^{\text{асім}}$	$\nu_{\text{NO}_2}^{\text{сим}}$
4HDNP		1650	1520	1345
піридин	2830	1665	1540	1350
2-піколін		1665	1545	1350
3-піколін		1665	1545	1350
4-піколін	2630	1665	1540	1340
2-амінопіридин	2900	1670	1545	1350
3-амінопіридин	2480, 2140	1665	1560	1350
4-амінопіридин	2070	1640	1520	1330
аценафтен		1655	1520	1350
фенантрен				
2,6-диметилнафтален		1665	1520	1350
1-нафтиламін	2600	1650	1520	1385
2-нафтиламін	2600	1640	1520	1370

В абсорбційних спектрах в ультрафіолетовій та видимій області рідко можна спостерігати смуги СТ, які є підтвердженням взаємодій EDA типу. У тих випадках, коли СТ смуги були спостереженні, вони були використані для визначення констант стійкості цих комплексів (Таблиця 7).

Таблиця 7. Константи стійкості K ($\text{дм}^3 \text{ моль}^{-1}$) для деяких комплексів пікринової кислоти (РА), 2HDNP і 4HDNP

Донори	Акцептори		
	РА	2HDNP	4HDNP
2-піколін	-	0.39	-
аценафтен	4.36	0.06	0.04*
фенантрен	8.04	-	-
2,6-диметилнафтален	0.77	-	-
1-нафтиламін	-	1.17	-

* спектри реєстровані у безводному метанолі, в інших випадках у 1,2-іхлоретані.

Проблеми з визначенням у спектрах UVVIS смуг СТ, які крім експериментального підтвердження природи міжмолекулярної взаємодії у досліджених комплексах, дозволили б визначити термодинамічні параметри такі як константа стійкості, ентальпія та ентропія утворення, скерували подальше дослідження в напрямі квантово-хімічних обрахунків. Враховуючи розміри молекулярних систем, для обчислення використано методи Парізера, Парра і Попла.

У проведених обрахунках прийнято постійною віддаль 3.2 Å між площинами, в яких лежать молекули донора та акцептора. В літературі приймається, що ця віддаль є порядку 2.8-3.3 Å. Прийнято також, як другий параметер, що середини кілець молекул донора і акцептора лежать ідеально одна над одною, тобто на прямій перпендикулярній до площин, в яких лежать окремі молекули. Змінним є третій параметер, яким є кут повороту молекули донора відносно молекули акцептора. Величина кута змінюється через кожних 30° починаючи від 0 до 360°.

Остаточню, критерієм вибору якісної структури (тобто структури найбільш близької до реальної) прийнято мінімальне значення обчисленої енергії основного стану комплексу. Отримані результати приведено в Таблицях 8-10.

Таблиця 8. Експериментальні та обраховані параметри комплексів пікринової кислоти із рядом донорів.

Донори	$h\nu_{CT}^{exp}$ [eV]	$h\nu_{CT}^{obl}$ [eV]	a/b · 100	f_{NV}	ω [°]
піридин		4.969	3.7	0.007	0
2-піколін		3.683	8.6	0.025	180
3-піколін		3.828	6.9	0.016	240
4-піколін		4.527	6.0	0.015	300
2-амінопіридин		4.087	6.6	0.016	180
3-амінопіридин		4.079	5.3	0.010	240
4-амінопіридин		4.493	5.2	0.011	300
аценафтен		3.63	11.3	0.042	180
фенантрен					
2,6-диметилнафтален	3.10	3.124	13.1	0.052	90
1-нафтиламін		3.391	14.5	0.068	180
2-нафтиламін		3.501	14.0	0.068	180

Таблиця 9. Експериментальні та обраховані параметри комплексів 2HDNP із рядом донорів.

Донори	$h\nu_{CT}^{exp}$ [eB]	$h\nu_{CT}^{obl}$ [eB]	a/b · 100	f_{NV}	ω [°]
піридин		4.590	7.8	0.025	270
2-піколін	2.71	3.416	1.0	0.034	300
3-піколін		3.864	10.1	0.038	90
4-піколін		4.592	8.0	0.029	180
2-амінопіридин		4.082	8.2	0.026	60
3-амінопіридин		4.151	8.8	0.032	90
4-амінопіридин		4.676	7.4	0.025	180
аценафтен		3.322	12.9	0.058	120
фенантрен	2.85	2.233	18.9	0.070	300
2,6-диметилнафтален		2.567	17.8	0.071	180
1-нафтиламін	2.31	2.996	14.2	0.054	360
2-нафтиламін		3.184	16.5	0.076	300

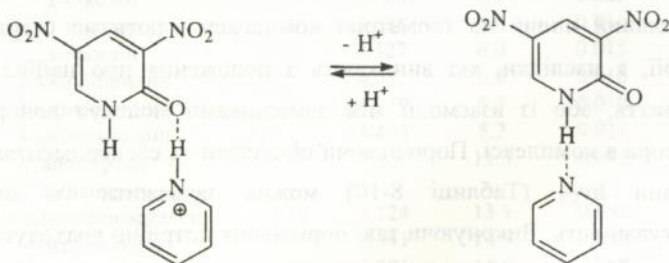
Таблиця 10. Експериментальні та обраховані параметри комплексів 4HDNP із рядом донорів.

Донори	$h\nu_{CT}^{exp}$ [eB]	$h\nu_{CT}^{obl}$ [eB]	a/b · 100	f_{NV}	ω [°]
піридин		4.913	0.9	0.000	30
2-піколін		3.713	5.1	0.009	180
3-піколін		3.897	4.3	0.007	0
4-піколін		4.636	3.8	0.006	60
2-амінопіридин		4.149	3.5	0.005	180
3-амінопіридин		4.157	3.1	0.004	0
4-амінопіридин		4.651	3.0	0.004	60
аценафтен		3.370	12.3	0.049	0
фенантрен	3.22	2.747	17.1	0.079	180
2,6-диметилнафтален		2.909	16.6	0.072	180
1-нафтилоамін		2.366	16.4	0.081	0
2-нафтилоамін		3.403	16.6	0.084	0

Аналізуючи величини кута ω , одержані для EDA-комплексів, які вдалося отримати у кристалічному вигляді, можна зауважити, що він у більшості випадків є кратним 30^0 . Напрошується висновок, що вирішальний вплив на геометрію комплексу мають не стеричні критерії, а наслідки, які виникають з положення про найбільше перекриття, або із взаємодії між замісниками молекул донора і акцептора в комплексі. Порівнюючи обчислені та експериментальні величини $h\nu_{CT}$ (Таблиці 8-10) можна зауважити їх добру узгоджуванність. Виконуючи такі порівняння потрібно враховувати, що експериментальні величини енергії переходів СТ одержано на

основі абсорбційних електронних спектрів ресстрованих у розчинах, де вплив розчинника на енергію переходу, (тобто положення смуги СТ в спектрі), є достатньо значним. Наведені величини ступеня перенесення заряду ($b/a \cdot 100$) та сили осциляторів (f_{NV}) для окремих комплексів узгоджуються із літературними даними.

Для дослідження взаємодій через міжмолекулярний водневий зв'язок у системах 2HDNP і 4HDNP вигідно було використати квантово-хімічні розрахунки за допомогою методу SCF LCAO MO INDO/CI-1 із двох причин: по-перше, 4HDNP розчиняється виключно у воді і по-друге, проблема, яку потрібно вирішити, полягає у визначенні положення протону, а до вирішення цієї проблеми раніше застосована методика SCF LCAO MO PPP/CI-1 не придатна. Отримані результати у порівнянні з величинами отриманими із UVVIS спектрів одночасно вказують, що в міжмолекулярній взаємодії у системах з 2HDNP і 4HDNP бере участь піридиновий атом кисню. У водних розчинах піридинові основи є протоновані, мірою чого є величини pK_a для поодиноких основ. Спостережено, що довгохвильова абсорбційна смуга в UVVIS спектрах водних розчинів динітропіридинів при відсутності піридинових основ є більш симетрична ніж у їх присутності. Вищезгадані спостереження приводять до висновку, що у водних розчинах динітропіридинів і піридинових основ міжмолекулярна взаємодія може відбуватися двома способами, що ілюструє наступна схема:



Положення вищеприведеної рівноваги в системі буде залежати, безсумніву, від величини pK_a піридинової основи. Отже, можна припустити, що міжмолекулярна взаємодія в згаданих системах приведе до перенесення протону і буде стабілізуватися міжмолекулярним водневим зв'язком. Цей висновок узгоджується з літературними даними, згідно з якими природа міжмолекулярної взаємодії пов'язана з величиною ΔpK_a , тобто різницею величин pK_a відповідних донорів та акцепторів протону. Обчислені величини ΔpK_a для 2HDNP і 4HDNP показують, що в досліджених системах має місце взаємодія через міжмолекулярний водневий зв'язок.

Визначення природи міжмолекулярної взаємодії в системах динітропіридин - піридинові основи з допомогою UVVIS абсорбційної спектроскопії дозволило знайти константи стійкості K , зміни ентальпії та ентропії утворення ΔH^0 і ΔS^0 . Результати представлені в Таблицях 11 і 12.

Константи стійкості для комалексів 2HDNP і 4HDNP з цією самою піридиною основою є близькі. Основна відмінність спостерігається у випадку комплексів 2,4-лютидину з динітропіридонами. Ентропії утворення обидвох груп комплексів також характеризується подібністю величин, в зв'язку з чим хід змін ентропій утворення є дуже подібним. Пам'ятаючи про зв'язок між згаданими термодинамічними величинами, напрошується висновок, що вирішальну роль в утворенні цих комплексів відіграє ентальпійний фактор на величину якого, в свою чергу, без сумніву, має вплив різниці в pK_a (ΔpK_a) між піридиною основою та динітропіридином, тим більш, що ці величини одержані із досліджень у розчинах в одному і цьому ж самому розчиннику.

Таблиця 11. Константи стійкості K ($\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$), зміни ентальпії утворення ΔH^0 ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) та ентропії утворення ΔS ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) комплексів 2HDNP з піридиновими основами.

Основи	$K \times 10^4$	$-\Delta H^0$	ΔS^0
піридин	3.74 ± 0.11	34.73 ± 0.10	69.78 ± 0.19
2-піколін	4.32 ± 0.13	6.74 ± 0.20	64.98 ± 2.01
3-піколін	2.00 ± 0.06	8.79 ± 0.26	78.05 ± 2.31
4-піколін	1.56 ± 0.05	16.32 ± 0.49	86.31 ± 2.59
2,3-лютидин	1.51 ± 0.04	6.15 ± 0.18	78.21 ± 2.29
2,4-лютидин	3.78 ± 0.11	11.88 ± 0.36	75.28 ± 2.28
2,6-лютидин	2.44 ± 0.07	8.16 ± 0.24	76.71 ± 2.25
2,4,6-колідін	2.21 ± 0.07	24.31 ± 0.07	72.00 ± 0.20

* визначено при температурі 25^0C .

Таблиця 12. Константи стійкості K ($\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$), зміни ентальпії утворення ΔH^0 ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) та ентропії утворення ΔS ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) комплексів 4HDNP з піридиновими основами.

Основи	$K \times 10^4$	$-\Delta H^0$	ΔS^0
піридин	3.15 ± 0.09	25.27 ± 0.08	69.13 ± 0.22
2-піколін	3.68 ± 0.11	4.18 ± 0.12	65.93 ± 1.89
3-піколін	1.74 ± 0.05	22.55 ± 0.07	73.84 ± 0.23
4-піколін	1.48 ± 0.04	5.86 ± 0.11	74.85 ± 1.41
2,3-лютидин	0.092 ± 0.03	7.41 ± 0.07	77.90 ± 0.73
2,4-лютидин	2.15 ± 0.06	21.59 ± 0.07	72.00 ± 0.23
2,6-лютидин	2.12 ± 0.06	17.07 ± 0.05	71.75 ± 0.21
2,4,6-колідін	1.64 ± 0.05	18.95 ± 0.06	75.59 ± 0.24

* вимірювання виконано при температурі 25^0C і у водних розчинах.

Іншим можливим підходом до визначення природи міжмолекулярних взаємодій піридинових аналогів пікринової кислоти з піридиновими основами є дослідження таких систем, в яких завдяки хімічній модифікації обмежується (або стає зовсім не можливим) один із типів взаємодій. В згаданій ситуації це зреалізовано за допомогою дослідження міжмолекулярної взаємодії для систем: 2,4,6-тринітроанізола (TNA), 2-метокси-3,5-динітропіридин (2 OMe DNP), 1-метил-3,5-динітропіридин-2-он (1 Me DNP 2) і 1-метил-3,5-динітропіридин-4-он (1 Me DNP 4) з тими самими вибраними представниками основ.

Дані отриманих кристалічних комплексів приведені в Таблицях 13 і 14.

Таблиця 13. Комплекси TNA та їх характеристика.

Донор	% N		Склад комплексу D:A	Тип зв'язку	Температура топлення [°C]
	обчислений	визначений			
піридин	18.06	18.06	1 : 1	EDA	72
β-піколін	17.65	17.46	1 : 2	EDA	83
γ-піколін	16.78	16.52	2 : 1	EDA	85
2-амінопіридин	20.14	19.90	1 : 2	EDA	48
3-амінопіридин	21.53	21.98	1 : 1	EDA	56
4-амінопіридин	23.39	23.46	2 : 1	EDA	124
1-нафтиламін	15.05	15.01	1 : 1	EDA	52
2-нафтиламін	15.05	14.93	1 : 1	EDA	84

Таблиця 14. Комплекси піридинових аналогів TNA та їх характеристика

Донор	Акцептор	% N		Склад комплексу D:A	Тип зв'язку	Температура топлення [°C]
		обчисл.	визнач.			
піридин	2 OMe DNP	20.54	20.70	1 : 2	EDA	90
γ-піколін		18.18	18.27	2 : 1	EDA	154
1-нафтиламін		18.08	17.90	1 : 2	EDA	68
2-нафтиламін		18.08	17.92	1 : 2	EDA	75
β-піколін	1 Me DNP 2	19.96	20.17	1 : 2	EDA	175
2-амінопіридин		24.45	24.26	2 : 1	EDA	93
1-нафтиламін		16.33	16.18	1 : 1	EDA	138
2-нафтиламін		14.37	14.15	2 : 1	EDA	97
β-піколін	1 Me DNP 4	19.18	18.91	1 : 1	EDA	204
2-амінопіридин		23.89	23.73	1 : 1	EDA i PT	128
3-амінопіридин		23.89	23.78	1 : 1	EDA i PT	114
1-нафтиламін		18.08	18.21	1 : 2	EDA	194
2-нафтиламін		14.37	14.59	2 : 1	EDA	186

TNA та його піридинові аналоги утворюють менше кристалічних комплексів ніж пікринова кислота і її піридинові аналоги.

Характеристики природи зв'язуючих сил для отриманих комплексів визначено також на основі спектрів в інфрачервоній, ультрафіолетовій та видимій областях. Досліджені сполуки можуть бути тільки акцепторами електронів або протонів, тому автоматично була виключена можливість взаємодії через зв'язки водневі чи іонного типу з такими складовими, як піридин та ізомерні метилпіридини. Аналіз спектрів в інфрачервоній області підтвердив відсутність в абсорбційних спектрах будь-яких проявів взаємодії типу водневого зв'язку або іонного характеру. У більшості випадків

отримані кристалічні комплекси 2,4,6-тринітроанізоли і його піридинових аналогів були типу EDA. Тільки у випадку двох комплексів 1-метил-3,5-динітропіридин-4-ону із 2-, 3-амінопіридинами у спектрах в інфрачервоній області виявлено наявність смуг типу "солі". В обидвох випадках у спектрі спостерігається дві широкі смуги середньої інтенсивності, положення яких, як для комплексів 2-амінопіридину так і для 3-амінопіридину, були майже такі ж самі (положення максимумів відповідало 2380, 2150, 2400 і 2130 cm^{-1}). З другої сторони у спектрах електронної абсорбції обох комплексів спостерігаються СТ смуги, які вказують на прояв взаємодій типу EDA. Цікавою є геометрія такого комплексу. Для того, щоб відбулася взаємодія через міжмолекулярний водневий зв'язок потрібно, щоб молекули, які складають комплекс лежали в одній площині, в той час взаємодія типу EDA вимагає розміщення складових молекул по сендвічевому типу. Припускається, що у твердому стані в самих площинах відбувається взаємодія типу водневого зв'язку, а між площинами реалізується взаємодія EDA типу. Наявність СТ смуг в спектрах досліджених комплексів дозволяє визначити константи стійкості для цих комплексів. У Таблицях 15 і 16 зібрано визначені константи стійкості для більшості одержаних кристалічних комплексів.

Таблиця 15. Константи стійкості K ($\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$), коефіцієнти екстинкції $\epsilon_{\text{СТ}}$ ($\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) та положення смуги СТ $\nu_{\text{СТ}}$ (см^{-1}) комплексів 2,4,6-тринітроанізоли (TNA) і 1 Me DNP 4 з вибраними основами

Основи	TNA ^a			1 Me DNP 4 ^b		
	K	$\epsilon_{\text{СТ}}$	$\nu_{\text{СТ}}$	K	$\epsilon_{\text{СТ}}$	$\nu_{\text{СТ}}$
піридин	0.31	525.1	17660			
3-піколін				23.14	1800.8	25600
4-піколін	9.33	8576.3	17000			
2-амінопіридин				7.05	4299.2	26000
3-амінопіридин				8.41	2285.7	25600
1-нафтиламін	4.84	8450.2	18660	6.19	2295.7	18500

Вимірювання проведено при температурі 20⁰С

^a в хлоретані, ^b в метанолі.

Таблиця 16. Константи стійкості K ($\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$), коефіцієнти екстинкції ϵ_{CT} ($\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) та положення смуги ν_{CT} (см^{-1}) комплексів 2,4,6-тринітроанізола (TNA) і 2 OMe DNP і Me DNP 2 з вибраними основами

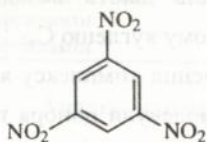
Основи	2 OMe DNP			1 Me DNP 2		
	K	ϵ_{CT}	ν_{CT}	K	ϵ_{CT}	ν_{CT}
піридин	0.79	956.3	25583			
3-піколін				0.05	260.9	20500
4-піколін	5.41	956.3	15000			
2-амінопіридин				17.36	516.2	21000
3-амінопіридин						
1-нафтиламін	21.7	564.1	18500	0.46	4212.3	19000

Вимірювання проведено при температурі 20°C у 1,2-дихлоретані.

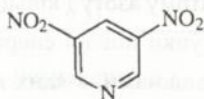
Величина константи стійкості дуже залежить від виду донора, тому враховуючи це важко зробити висновки про силу окремих використаних акцепторів. Однак, виявляється, що здатність до утворення комплексів залежить від симетрії молекули акцептора. Це означає, що чим вища є його симетрія, тим більша кількість утворюваних комплексів. Це спостерігається для ряду 2,4,6-тринітроанізол, 1-метил-3,5-динітропіридин-4-он, 2-метокси-3,5-динітропіридин і 1-метил-3,5-динітро-піридин-2-он, у якому симетрія зменшується.

Проведені розрахунки методом SCF LCAO MO PPP/CI-1 для комплексів піридинових аналогів TNA з 1-нафтиламіном дали цікаву інформацію відносно структури досліджених комплексів.

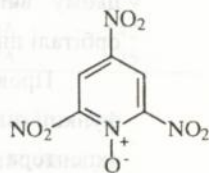
Черговою, ще більш змодифікованою системою по відношенні до вихідної пікринової кислоти є 1,3,5-тринітробензен і його піридинові аналоги. Ці сполуки в своїй будові не містять структурних фрагментів, які могли б виконувати роль донорів протону.



1,3,5-тринітробензен
(TNB)



3,5-динітропіридин
(DNP)



N-окси-2,4,6-тринітропіридин
(TNPO)

пояснити тим, що утворення комплексу дещо зміцнює зв'язки в молекулі акцептора і як наслідок цього настає пониження частоти коливань, власне тих елементів молекули, електрони яких беруть участь у взаємодії типу перенесення заряду, тобто електрони нітрогруп. Присутність СТ смуг в UVVIS спектрах TNB і DNP комплексів дозволила визначити їхні константи стійкості (Таблиця 19).

Таблиця 19. Константи стійкості K ($\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$) для молекулярних комплексів TNB і DNP з вибраними основами визначені при температурі 293 К

Основи	TNB	DNP
	K	K
піридин	0.13	
2-піколін	0.09	
3-піколін	0.18	
4-піколін	0.23	5.42
2-амінопіридин	2.00	4.17
3-амінопіридин	17.00	1.36
4-амінопіридин	19.15	0.34
1-нафтиламін	3.84	304.9

величини отримані на основі вимірювань для трьох СТ смуг, спостережених у UVVIS спектрах.

Подібно як для PA, TNA і їх піридинових аналогів зроблено аналіз структури основних орбіталей 1,3,5-тринітробензену і 3,5-динітропіридину. Встановлено, що у випадку таких донорів як 2- і 3-заміщені піридини молекулярні орбіталі є виключно НОМО типу і в своїй структурі не містять вкладу від кільцевого атому азоту. Звідси випливає, що у цьому випадку піридиновий атом азоту не є донорним π -електронним центром. Зовсім по іншому відбувається взаємодія з донорами, які є похідними піридину в положенні -4. У цьому випадку в НОМО молекулярну орбіталь дають вклади орбіталі піридинового атому азоту і кільцевого атому вуглецю C_4 .

Проведені розрахунки повної енергії утворення комплексу як функції віддалі між площинами, в яких лежать молекули донора та акцептора ($r=2.8 \text{ \AA}$) і кута ω дозволяють запропонувати найбільш стабільну конформацію для молекулярних комплексів 3,5-динітропіридину з монозаміщеними піридинами (Рис. 1).

Результати елементного аналізу на вміст азоту показують, що 1,3,5-тринітробензен і 3,5-динітропіридин утворюють кристалічні комплекси із усіма використаними для дослідження потенційними донорами (Таблиця 17 і 18).

Таблиця 17. Комплекси TNB та їх характеристика.

Донор	% N		Склад комплексу D:A	Тип зв'язку	Температура топлення [°C]
	обчислений	визначений			
піридин	19.64	19.87	1 : 2	EDA	125
2-піколін	19.10	19.30	1 : 2	EDA	119
3-піколін	19.10	19.17	1 : 2	EDA	115
4-піколін	19.10	18.95	1 : 2	EDA	113
2-амінопіридин	24.62	24.45	1 : 2	EDA	52
3-амінопіридин	23.03	23.31	1 : 2	EDA	58
4-амінопіридин	24.62	24.93	1 : 2	EDA	84
аценафтен	11.54	11.82	1 : 1	EDA	168
фенантрен	10.82	10.63	1 : 1	EDA	164
2,6-диметилнафтален	11.47	11.65	1 : 1	EDA	162
1-нафтиламін	14.11	13.95	2 : 1	EDA	154
2-нафтиламін	14.11	14.23	2 : 1	EDA	165

Таблиця 18. Комплекси DNP та їх характеристика.

Донор	% N		Склад комплексу D:A	Тип зв'язку	Температура топлення [°C]
	обчислений	визначений			
піридин	22.42	22.32	1 : 2	EDA	113
2-піколін	21.73	21.93	1 : 2	EDA	115
3-піколін	21.73	21.54	1 : 2	EDA	105
4-піколін	21.73	22.02	1 : 2	EDA	107
2-амінопіридин	24.78	24.39	1 : 2	EDA	106
3-амінопіридин	24.78	25.10	1 : 2	EDA	105
4-амінопіридин	24.78	25.04	1 : 2	EDA	115
аценафтен	13.00	13.21	1 : 1	EDA	89
фенантрен	11.76	11.97	1 : 1	EDA	93
2,6-диметилнафтален	12.92	13.16	1 : 1	EDA	129
1-нафтиламін	9.19	9.08	2 : 1	EDA	142
2-нафтиламін	9.19	9.31	2 : 1	EDA	125

Аналіз спектрів у інфрачервоній області показав, що утворення комплексів з обидвома акцепторами може приводити до зсуву положень розтягуючих смуг нітрогруп по відношенні до ізольованих акцепторів або не змінює їх положення. Це можна

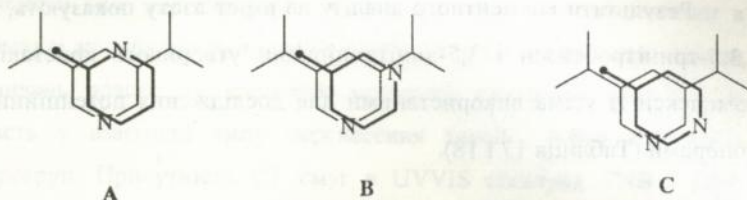


Рис. 1. Найбільш стабільні конформації (ω) для комплексів DNP з монозаміщеними піридинами ($X=\text{CH}_3, \text{NH}_2$).

(A) піридини заміщені у позиції 2-, $\omega=180^\circ$;

(B) піридини заміщені у позиції 3-, $\omega=240^\circ$;

(C) піридини заміщені у позиції 4-, $\omega=180^\circ$;

Розглядаючи N-оксо-2,4,6-тринітропіридин як до певної ступені піридиновий аналог TNB, досліджено взаємодію в системах цієї сполуки з піридиновими основами. Зареєстровані UVVIS спектри молекулярних комплексів N-оксо-2,4,6-тринітропіридину з вибраними піридиновими основами характеризуються, за винятком піридину і 2,3-лютидину, кількома СТ смугами. Для отриманих комплексів з метою встановлення їх будови проведено квантово-хімічні розрахунки за подібною схемою як для молекулярних комплексів 1,3,5-тринітробензену і 3,5-динітропіридину, а саме методом SCF LCAO MO PPP/CI-1. Отримані результати приведені в Таблиці 20.

Таблиця 20. Спектроскопічні та термодинамічні характеристики молекулярних комплексів TNPO.

Донори	$E_{\text{слост.}}$ (eВ)	$f_{\text{слост.}}$	$E_{\text{обчисл.}}$ (eВ)	$f_{\text{обчисл.}}$	ω ($^\circ$)	K^a ($\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$)
піридин	2.37	0.1113	2.95	0.2220	120	9.88 ± 0.14
2-піколін	2.79	0.0745	2.81	0.1963	120	19.87 ± 0.42
3-піколін	2.33		2.14	0.0941	0	
	3.47		3.53	0.1036	240	
4-піколін	2.75	0.0671	2.87	0.0345	240	23.39 ± 0.51
	2.73	0.1470	2.76	0.1447	120	25.60 ± 0.64
	2.23	0.1639	2.43	0.0348	120	2.08 ± 0.05
	1.83	0.0675	1.67	0.3830	120	0.87 ± 0.02
2,3-лютидин	2.79	0.0507	2.81	0.1947	240	2.34 ± 0.09
2,6-лютидин	3.47		3.59	0.4904	120	
	2.85	0.0476	2.81	0.1979	120	1.098 ± 0.05
2,4,6-колідин	3.78	0.1485	3.79	0.3761	120	29.81 ± 0.55
	2.83	0.0274	2.87	0.0122	120	22.02 ± 0.59

^a дослідження проведено при температурі 25°C у 1,2-дихлоретані.

У більшості випадків спостерігається добра узгодженість між спостереженими та обчисленими величинами енергії електронних переходів СТ типу. Цікавим також є факт, що в усіх випадках, за винятком комплексу N-оксо-2,4,6,-тринітропіридину з 2-піколіном, спостережена узгодженість між $E_{\text{обч.}}$ і $E_{\text{спост.}}$ виступає для того самого значення кута ω , тобто для тої самої конформації комплексу. У цьому випадку узгодженість між спостереженими та обчисленими величинами енергії СТ переходів можна одержати тільки приймаючи для обрахунків в обидвох випадках два різних значення кута ω , тобто дві різні конформації цього комплексу. Оскільки спостережені значення енергії СТ переходів походять із UVVIS спектрів отриманих у розчині, то можна припустити, що у випадку EDA комплексу N-оксо-2,4,6,-тринітропіридину з 2-піколіном маємо справу із двома ізомерами цього комплексу, які у розчині знаходяться в стані рівноваги.

З метою порівняння акцепторних властивостей піридинових аналогів 1,3,5-тринітробензену в Таблиці 21 співставлено константи стійкості їх комплексів з вибраними донорами, які взяті з літературних джерел так і на основі власних даних.

Таблиця 21. Константи стійкості K ($\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$) для молекулярних комплексів TNB, DNP і TNPO визначені при температурі 20°C

Основи	TNB	DNP	TNPO
	K	K	K
піридин	0.13		9.88
2-піколін	0.09		19.87
3-піколін	0.18		23.39
4-піколін	0.23	5.42	25.60; 2.08; 0.87 ^a
2-амінопіридин	2.00	4.17	
3-амінопіридин	17.00	1.36	
4-амінопіридин	19.15	0.34	
1-нафтиламін	3.84	304.9	

^a величини отримані на основі вимірювань для трьох СТ смуг, спостережених у UVVIS спектрах для цього комплексу.

На основі величин, приведених у Таблиці 21, важко оцінити силу досліджених акцепторів з огляду на малу кількість даних. З деяким наближенням можна однак вважати, що сила таких акцепторів як 1,3,5-тринітробензен і 3,5-динітропіридин є близькою (за винятком системи 3,5-динітропіридин - 1-нафтиламін), однак найсильнішим акцептором в цій групі є N-оксо-2,4,6-тринітропіридин. Продовжуючи аналіз по відношенню до 1,3,5-тринітробензену і 3,5-динітропіридину можна припустити, що раніше стверджена подібність між нітрогрупою та атомом азоту піридинового кільця знаходить тут своє підтвердження. Розглядаючи N-оксо-2,4,6-тринітропіридин як систему із чотирма замісниками з електронно-акцепторними властивостями, є очевидною його найбільша сила як акцептора електронного заряду. Беручи до уваги всі висновки зроблені до цього часу, які відносяться до результатів дослідження, можна запропонувати наступний ряд активності досліджених акцепторів:



З обговорених у другому розділі дисертаційної роботи результатів випливає, що 3-гідроксо-2,6-динітропіридин, подібно як і незаміщений 3-гідроксопіридин не підлягає таутомерії. У полярних розчинниках, а особливо у воді існує можливість існування у рівновазі декілька форм цієї сполуки. До цікавих висновків приводить аналіз спектрів електронної абсорбції (UVVIS) для 3-гідроксо-2,6-динітропіридину знятих в 1,2-дихлоретані і у воді (Таблиця 22).

Таблиця 22. Спостережені величини енергії переходів ΔE (eV) і сила осцилятора f для 3-гідроксо-2,6-динітро-піридину на основі UVVIS спектрів.

ΔE	f
3.10	0.110
4.75	0.130
5.58	0.710

UVVIS спектри цієї сполуки, зареєстровані в різних розчинниках, показують, що максимуми довгохвильової абсорбції в спектрах 3-гідроксо-2,6-динітропіридину накладаються у випадку, коли спектри знімають в розчині в 1,2-дихлоретані або у воді, але із значенням рН меншим ніж 7. На основі цього спостереження можна зробити висновок, що у водному розчині 3-гідроксо-2,6-динітропіридин виступає у дисоційованій формі. Визначена величина $pK_a=3.20$ є додатковим підтвердженням цього висновку. В той же час для 3-гідроксо-2,6-динітропіридину у розчині 1,2-дихлоретану переважає недисоційована форма. Така поведінка 3-гідроксо-2,6-динітропіридину в розчинах розчинників із різною полярністю чи кислотністю (рН), вказує на подібність його до похідних фенолу. Можна також припустити, що в міжмолекулярній взаємодії 3-гідроксо-2,6-динітропіридин виконує роль донора протону, а стан рівноваги перенесення протону буде залежати від основності акцептора протону а також від активності середовища в якому відбувається взаємодія. Інтерпретацію спектрів електронної абсорбції в UVVIS області доцільно проводити на основі квантово-хімічного аналізу. Застосовуючи попередньо вже використану методику визначено енергію електронних переходів двох можливих форм, у яких може існувати 3-гідроксо-2,6-динітропіридин у розчині, тобто для недисоційованої і аніонної форм; остання є результатом відщеплення протону гідроксильної групи. Результати проведених обчислень добре узгоджуються з експериментальним дослідженням. Слід відмітити той факт, що для аніону 3-гідроксо-2,6-динітропіридину експериментальному значенню довгохвильового переходу відповідає тільки одне (з обчислень) значення енергії електронного переходу $2A' \leftarrow 1A'$, яке складає 2.94 eV ($f=0.159$); крім

того обчислення не передбачають електронних переходів у цій області для недисоційованої форми 3-гідроксо-2,6-динітропіридину, що також підтверджує експеримент. Аналіз показує, що довгохвильова смуга в UVVIS спектрі 3-гідроксо-2,6-динітропіридину пов'язана з переходом електрону з орбіталі $\pi(2_{\text{рп}}\text{-O})$ на орбіталь π^* , яка утворена із $2_{\text{рп}}$ орбіталі кільцевого атому вуглецю та з орбіталі нітрогрупи. Це дозволяє зробити висновок, що в системах 3-гідроксо-2,6-динітропіридин - основи піридинові молекулярні комплекси мають характер іонних пар, які стабілізовані міжмолекулярним водневим зв'язком. Додатковим підтвердженням цього факту є величини $\Delta\text{рK}_a$ для досліджених систем.

Чутливість довгохвильової абсорбції, що спостерігається в UVVIS спектрах 3-гідроксо-2,6-динітропіридину на надлишок піридинових основ дозволила визначити термодинамічні параметри (K , ΔH^0 , ΔS^0), що характеризують міжмолекулярну взаємодію в системах: 3-гідроксо-2,6-динітропіридин - піридинові основи. Результати приведені в Таблиці 23.

Таблиця 23. Константи стійкості K ($\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$), зміни ентальпії утворення ΔH^0 ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) та ентропії утворення ΔS^0 ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) для комплексів 3HDNP з піридиновими основами.

Основи	$K \times 10^{-4}$	$-\Delta\text{H}^0$	ΔS^0
піридин	1.07 ± 0.03	44.27 ± 0.13	91.99 ± 0.27
2-піколін	0.87 ± 0.03	5.06 ± 0.15	79.57 ± 2.35
3-піколін	1.56 ± 0.05	14.52 ± 0.10	78.12 ± 0.54
4-піколін	1.15 ± 0.03	13.97 ± 0.10	80.47 ± 0.57
2,3-лютидин	0.59 ± 0.02	4.77 ± 0.14	81.86 ± 2.40
2,4-лютидин	0.81 ± 0.02	36.19 ± 0.10	91.39 ± 0.25
2,6-лютидин	1.03 ± 0.03	28.95 ± 0.09	86.79 ± 0.27
2,4,6-колідин	1.01 ± 0.03	20.33 ± 0.06	83.85 ± 0.24

^a поміри виконано при температурі 25^0C .

Із представленої інтерпретації довгохвильових електронних переходів, спостережених у UVVIS спектрах обох акцепторів, а саме

1-Н-3,5-динітропіридин-2- і -4-онів та 3-гідроксо-2,6-динітропіридину, впливає, що у першому із двох випадків цього переходу бере участь піридоновий атом кисню, а в другому випадку також атом кисню, але вже гідроксильної групи після відщеплення протону ($-O^-$). Незважаючи на це, визначені термодинамічні величини для молекулярних комплексів динітропіридинових аналогів пікринової кислоти (2HDNP, 4HDNP і 3HDNP), які приведені в Таблицях 11, 12 і 23, мають значення того самого порядку, часом навіть близькі між собою за величиною.

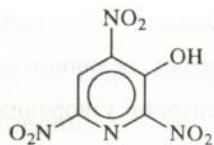
Аналіз абсорбційних спектрів в UVVIS області та квантово-хімічний розрахунок підтвердили, що в процесі утворення молекулярних комплексів з піридиновими основами у водних розчинах, на відміну від обох динітропіридинів 3-гідроксо-2,6-динітропіридин виступає в аніонному вигляді.

У випадку 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридину немає ніяких істотних перешкод аби допускати, що в середовищі розчинників з різною полярністю можуть виступати інші форми цієї сполуки ніж ті, які були попередньо запропоновані. Ця точка зору стає ще більш переконливою, враховуючи характер абсорбційних електронних спектрів в UVVIS області. З цього аналізу випливає, що максимумами довгохвильової абсорбції в UVVIS спектрах 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридину накладаються у трьох випадках, а саме коли:

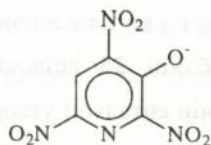
- спектр 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридину зареєстровано в 1,2-дихлоретані,
- спектр 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридину зареєстровано у воді,
- спектр 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридину зареєстровано у водному розчині з рН менше ніж 7.

Напрошується висновок, що 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридин в усіх цих розчинах існує в недисоційованій формі, тобто атом азоту піридинового кільця не протонований. Поза тим, найбільш довгохвильова смуга в спектрі, що знятий у водному розчині із значенням рН більшим ніж 7, повністю відповідає формі 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридину. Також визначена із UVVIS спектральних досліджень величина pK_a для 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридину, рівна 6.40, добре узгоджується з вищевказаним.

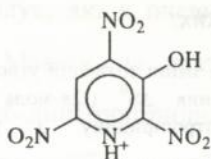
Початковий розгляд UVVIS спектрів 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридину вказує на подібність цієї сполуки до похідних фенолу, що пояснює можливість донатії протону в процесах міжмолекулярної взаємодії з піридиновими основами. Визначена величина pK_a дозволяє помістити 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридин в групі похідних фенолу поблизу так званої імерсійної точки, яка описує положення рівноваги між взаємодіями через водневі зв'язки і утворенням іонних пар стабілізованих міжмолекулярним водневим зв'язком. Аналіз UVVIS спектрів 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридин реєстрованих після додавання чергових порцій піридинових основ вказує одночасно на взаємодію між цими сполуками у розчині. При відсутності піридинових основ 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридин у водному розчині не дисоціює. Довгохвильова смуга в UVVIS спектрах при 30000 см^{-1} відповідає електронному переходу в недисоційованому 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридині; в той же час смуга, що знаходиться при 25000 см^{-1} , є спричинена абсорбцією аніону 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридину, який утворюється в результаті додавання до системи піридинової основи або тоді, коли рН розчину є більше 7. Підтвердження цих висновків, подібно як у вище описаних системах було одержано на основі квантово-хімічних розрахунків. Для обчислень прийнято чотири гіпотетичні форми 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридину, які представлені на наступній схемі:



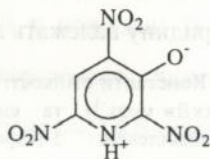
I



II



III



IV

У Таблиці 24 співставлено спостережені і обраховані величини енергій електронних переходів для чотирьох (згідно з вищеприведеною схемою) можливих форм 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридину.

Таблиця 24. Спостережені і обраховані величини енергій електронних переходів ΔE (см^{-1}) та осциляційної сили для різних форм 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридину.

I		II		III		IV		спостереж.	
DE	f	DE	f	DE	f	DE	f	DE	f
23333.9	0.0005	22799.1	0.0531	20683.7	0.0004	16475.9	0.1271	30000.0	0.0720 ^a
24404.1	0.0005	22955.8	0.1330	21829.7	0.0004	16735.1	0.0038	29833.3	0.0687 ^b
24906.0	0.0000	26073.2	0.0001	22203.3	0.0002	20489.2	0.0002	25000.0	0.07775 ^c
29066.5	0.0015	27357.3	0.0012	24854.4	0.0025	23175.5	0.0002		
31126.6	0.0030	28962.2	0.0054	25606.4	0.0004	24800.6	0.0013		

^a визначено у водном розчині; ^b визначено у 1,2-дихлоретані;

^c визначено у водному розчині при pH>7.

Порівняння розрахованих величин енергій електронних переходів з величинами, які одержані з UVVIS спектрів, показує, що добра узгодженість досягається тоді, коли 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридин у водному розчині та в 1,2-дихлоретані виступає у

недисоційованій формі (форма I схеми), а для водного розчину з рН більшим ніж 7 у вигляді аніону (форма II).

В Таблиці 25 співставлено визначені величини констант стійкості, змін ентальпії утворення ΔH^0 і ентропії утворення ΔS^0 для молекулярних комплексів 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридину з вибраними піридиновими основами. Величини зміни ентропії утворення показують, що молекулярні комплекси 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридину належать до типу слабких.

Таблиця 25. Константи стійкості K ($\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$), зміни ентальпії утворення ΔH^0 ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) та ентропії утворення ΔS^0 ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) для комплексів 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридину з вибраними піридиновими основами.

Основи	$^a K \times 10^{-4}$	$-\Delta H^0$	ΔS^0
піридин	0.57 ± 0.02	14.86 ± 0.44	119.32 ± 3.58
2-піколін	0.90 ± 0.03	16.70 ± 0.50	127.70 ± 3.83
3-піколін	0.15 ± 0.01	0.79 ± 0.02	66.90 ± 2.01
4-піколін	1.29 ± 0.04	5.69 ± 0.17	79.55 ± 2.39
2,3-лютидин	0.50 ± 0.01	2.34 ± 0.07	81.64 ± 2.45
2,4-лютидин	0.53 ± 0.02	42.62 ± 0.87	203.06 ± 6.09
2,6-лютидин	0.31 ± 0.01	5.44 ± 0.16	85.83 ± 2.57
2,4,6-колідін	0.78 ± 0.02	5.65 ± 0.17	96.30 ± 2.89

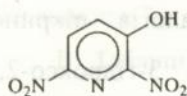
^a поміри виконано при температурі 20⁰C

Результати приведені в Таблицях 23 і 25 показують, що ентальпійний та ентропійний члени відіграють різну роль в комплексах 3-гідроксо-2,6-динітропіридину і 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридину. У комплексах 3-гідроксо-2,6-динітропіридину спостерігаються чіткі зміни ентальпійного члену ΔH^0 , в той час коли ентропійний член ΔS^0 є майже постійним. На основі цього можна припустити, що в цих комплексах істотну роль буде відігравати кислотність піридинових основ. У випадку комплексів 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридину визначаючою буде роль зміни ентропійного члену. Це вказує на те, що в залежності від піридинових основ, стеричний коефіцієнт в різній степені впливає на характер і в кінцевому рахунку і на геометрію комплексу.

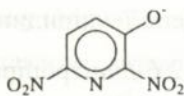
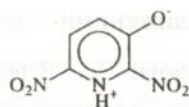
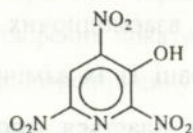
Представлені результати показують, що сполуками найбільш наближеними до концепції піридинових аналогів пікринової кислоти є 3-гідроксо-2,6-динітропіридин та 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридин.

Істотним параметром в широкій гамі міжмолекулярних взаємодій типу водневого зв'язку є величини pK_a взаємодіючих між собою сполук, які в очевидний спосіб є пов'язані із їх хімічною будовою. Маючи на увазі це спостереження, здається, що 3-гідроксо-2,6-динітропіридин і 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридин повині бути найбільш наближені за своїми характеристиками до нітропохідних фенолу з величинами pK_a близькими до цих гідроксиди- і тринітропіридинів. Такими сполуками є 2,4-динітрофенол (2,4 DNPh), для якого величина $pK_a=4.10$ і 2,6-динітрофенол (2,6 DNPh) із $pK_a=3.77$. Природу міжмолекулярних взаємодій в системах динітрофенолу і гідроксонітропіридину із піридиновими основами визначено за допомогою квантово-хімічних розрахунків. Встановлено узгодженість між передбачуваними теоретично та визначеними експериментально з UVVIS спектрів величинами енергії електронних переходів у довгохвильовій частині спектру для різних, навіть гіпотетично можливих форм досліджених сполук.

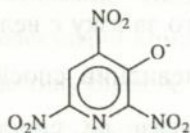
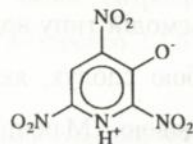
У випадку обох динітрофенолів в розрахунках виявлено можливість взаємодії цих сполук в молекулярних комплексах як у дисоційованому стані після відриву протону з гідроксильної групи так і в недисоційованому виді. У випадку 3-гідроксо-2,6-динітропіридину і 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридину враховані для обчислень форми представлені на наступній схемі:



3HDNP

3HDNP⁻3HDNP^{H+}

3HTNP

3HTNP⁻3HTNP^{H+}

Оптимізована за допомогою методу АМ1 геометрія була використана для розрахунку енергії довгохвильових електронних переходів для всіх форм досліджених сполук. Отримані величини порівняно з енергіями довгохвильових електронних переходів в UVVIS спектрах досліджених сполук. Результати проведених обчислень представлено у Таблиці 26.

Аналізуючи результати представлені в Таблиці 26 можна зауважити добру узгодженість між обчисленими та спостереженими енергіями довгохвильових електронних переходів. Проведені обчислення добре відтворюють електронні переходи, що спостерігаються в UVVIS спектрах, а саме смугу $\nu=25000 \text{ см}^{-1}$, яка характерна для спектрів досліджених систем: 3-гідроксо-2,6-динітропіридин і 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридин - піридинові основи. Результати Таблиці 26 однозначно вказують, що 3-гідроксо-2,6-динітропіридин і 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридин в своїх комплексах виступають в аніонній непротонованій на кільцевім атомі азоту формі. Можливість існування інших форм розглядуваних сполук виключена, що витікає з результатів квантово-хімічних

розрахунків. Порівняння висновків, які виникають із експериментального дослідження та квантово-хімічних розрахунків, обґрунтовують твердження, що результатом міжмолекулярної взаємодії між 3-гідроксо-2,6-динітропіридином і 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридином є іонні пари, стабілізовані міжмолекулярним водневим зв'язком.

Таблиця 26. Спостережені і обчислені енергії довгохвильових електронних переходів ΔE (см^{-1}) і осциляційна сила f для різних форм: PA; 2,4DNPh; 2,6DNPh; 3HDNP і 3HTNP

Сполука	$\Delta E_{\text{обч.}}$	$f_{\text{обч.}}$	$\Delta E_{\text{спост.}}$	$f_{\text{спост.}}$
PA	29430	0.030	29500	0.090
PA ⁻	28805	0.360	28333	0.340
	23786	0.202	24333	0.170
2,4 DNPh	29963	0.023	28426	0.014
2,4 DNPh ⁻	24832	0.234	23000	0.173
2,6 DNPh	29460	0.059	28249	0.101
2,6 DNPh ⁻	29367	0.005	27333	0.274
	22550	0.280	25000	0.128
3HDNP	31909	0.069	29833	0.135
	28855	0.070		
3HDNP ⁻	26905	0.005		
	26802	0.324	25000	0.562
	24582	0.237		
3HDNP ⁻ H ⁺	28602	0.148		
	19746	0.249		
3HTNP	31735	0.030	29833	0.069
	28557	0.122		
3HTNP ⁻	32641	0.059	30000	0.072
	27973	0.398		
	25870	0.017	25000	0.072
	24013	0.202		
3HTNP ⁻ H ⁺	28624	0.148		
	19466	0.220		
	19335	0.029		

Величини констант стійкості K молекулярних комплексів 3-гідроксо-2,6-динітропіридину і 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридину з піридиновими основами, отримані із pomірів у водних розчинах (Таблиці 23 і 25), є однакового порядку, а величини констант стійкості для молекулярних комплексів 3-гідроксо-2,6-

динітропіридину є у два рази більші чим для відповідних комплексів 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридину. Безсумніву, це відбиває факт суттєвої різниці величин pK_a для даних сполук (3.20 і 6.40 відповідно).

Виходячи з подібності 3-гідроксо-2,6-динітропіридину і 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридину до полінітрофенолів із значеннями pK_a близькими до pK_a обох гідроксонітропіридинів, у Таблиці 27 представлено величини констант стійкості K , взяті з літератури для молекулярних комплексів пікринової кислоти і 2,6-динітрофенолу з відповідними піридиновими основами.

Таблиця 27. Константи стійкості K ($\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$) комплексів PA і 2,6 DNPPh з вибраними піридиновими основами

Основи	PAK · 10 ⁻⁴ в бензені $\epsilon = 2.272$	2,6DNPPh · 10 ⁻⁴ в бензені $\epsilon = 2.272$	2,6DNPPh · 10 ⁻⁴ в хлорбензені $\epsilon = 5.62$	PAK · 10 ⁻⁴ в ацетоні $\epsilon = 20.7$	PAK · 10 ⁻⁴ в нітрометані $\epsilon = 35.8$
піридин	0.42	4.35	6.35	0.22	2.43
2-піколін	2.08	3.57	6.03		5.10
3-піколін	1.13				1.96
4-піколін	2.04			5.08	
2,4-лютидин				9.90	
2,6-лютидин	4.88				1.28
2,4,6-колідін	11.10	111.00	159.00		9.23

Величини констант стійкості комплексів з пікриною кислотою є на чотири порядки більші від констант стійкості комплексів з 2,6-динітрофенолом, що можна було очікувати, беручи до уваги велику різницю в їх величинах pK_a . Крім того, не спостерігається істотних різниць в значеннях констант стійкості, виміряних для цих самих комплексів у розчинах із різними величинами діелектричної проникності (ϵ). Одержані експериментальні дані узгоджуються із результатами робіт Смаговського та співробітників, де показано, що немає істотної

різниці в основності похідних піридину, визначеній у таких розчинниках як вода, ацетон чи нітрометан.

Із порівняння значень констант стійкості молекулярних комплексів 3-гідроксо-2,6-динітропіридину і 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридину з значеннями констант стійкості для молекулярних комплексів полінітрофенолів, видно, що константи стійкості комплексів 3-гідроксо-2,6-динітропіридину і 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридину найближчі до значень відповідних констант для комплексів пікринової кислоти визначених в бензені.

ВИСНОВКИ

1. В роботі вперше узагальнено дані про молекулярні комплекси полінітробензенів, проаналізовані результати їх фізико-хімічного дослідження та систематизовано ці сполуки за природою зв'язуючих сил.
2. Розроблено наукові основи синтезу молекулярних комплексів з використанням як донорів протонів 1-Н-3,5-, 1-метил-3,5-динітропіридонів, 2-метокси-3,5-, 3-гідроксо-, N-оксо-ди- і тринітропіридинів і одержано 80 комплексів в кристалічному стані. Для них визначено константи стійкості (K), ентальпії утворення (ΔH^0), ентропії утворення (ΔS^0), ΔpK_a і деякі спектральні характеристики використовуючи різні методи фізико-хімічних досліджень, в т.ч. і спектральні в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній областях, ЯМР-спектри. Результати спектральних досліджень проінтерпретовані з допомогою квантово-хімічних обрахунків методами MO LCAO SCF PPP/CI-1 і MO LCAO SCF INDO/CI-1.
3. На основі дослідження комплексоутворюючих властивостей та природи взаємодій в молекулярних комплексах встановлено, що

переважна більшість комплексів пікринової кислоти є сполуками типу іонних пар, стабілізованих міжмолекулярним водневим зв'язком (крім молекулярних комплексів із аценафтенем, фенантреном і диметилнафтенем, які належать до EDA типу). Аналоги пікринової кислоти 2- і 4-гідроксодинітропіридин-они (2HDNP, 4HDNP) із піридином, 2-,3-,4-амінопіридинами та 1-, 2-нафтиламінами утворюють молекулярні комплекси типу іонних пар, які стабілізовані міжмолекулярним водневим зв'язком, а із 2-, 3-піколінами, ацетофеноном, фенантреном та 2,6-диметилнафта-леном комплекси EDA типу. Молекулярні комплекси 2,4,6-три-нітроанізола (TNA) та його піридинових аналогів у більшості випадків є комплексами EDA-типу. Комплекси такого ж типу характерні для 1,3,5-тринітробензену (TNB), 3,5-динітропіридину (DNP), N-оксо-2,4,6-тринітропіридину (TNPO).

4. На основі одержаних результатів встановлено вплив атома азоту піридинового кільця піридинових аналогів і нітрогрупи полінітробензенів на комплексоутворюючі властивості досліджених полінітроароматичних сполук. Виявлено, що атом азоту з точки зору ефективності електроноакцепторних взаємодій виконує подібну роль до нітрогрупи.
5. Аналізом абсорбційних спектрів в інфрачервоній області для одержаних молекулярних комплексів, в яких не спостерігаються смуги розтягуючих коливань гідроксильної групи (ν_{OH}), встановлено, що обидва піридинові аналоги пікринової кислоти існують в комплексах в піридиновій формі.
6. Аналізуючи електронні переходи в довгохвильовій області UVVIS спектрів для динітропіридинів показано, що електрон з π -орбіталі із значним вкладом $2p_z$ атомної орбіталі карбонільного кисню переноситься на π^* -орбіталь, яка утворена із орбіталей кільцевих атомів вуглецю і нітрогруп. Спостережена значна зміна

абсорбції у максимумі довгохвильової смуги в UVVIS спектрах водних розчинів 2HDNP і 4HDNP при додаванні піридинових основ свідчить про те, що в міжмолекулярній взаємодії відповідними динітропіридинами і піридиновими основами бере участь піридиновий атом кисню.

7. При аналізі одержаних термодинамічних величин встановлено, що вирішальну роль в утворенні молекулярних комплексів 2HDNP і 4HDNP із піридиновими основами відіграє ентальпійний фактор, на величину якого, без сумніву має вплив різниця у pK_a піридинової основи та динітропіридину. В комплексах 3-гідроксо-2,6-динітропіридину і 3-гідроксо-2,4,6-тринітропіридину із піридиновими основами ентальпійний та ентропійний фактори відіграють різну роль. Для 3-гідроксо-2,6-динітропіридину спостерігаються чіткі зміни ентальпійного члену при постійному ентропійному. Для 3-гідроксо-2,6-динітропіридину значну роль відіграють зміни ентропійного члену. Це вказує на те, що в залежності від характеру піридинових основ, стеричний фактор в різній степені впливає на характер і в кінцевому рахунку і на геометрію комплексу.
8. Розглядаючи геометрію молекулярних комплексів 2,4,6-тринітроанізоли і його піридинових аналогів виявлено, що для реалізації взаємодій через міжмолекулярний водневий зв'язок потрібно, щоб складові молекули лежали в тій самій площині, тоді як взаємодія EDA типу вимагає "сендвічного" типу укладання складових молекул. Припускається, що в твердому стані в межах площин відбувається взаємодія типу водневого зв'язку, тоді як між цими площинами реалізується взаємодія EDA типу.
9. На основі визначених констант стійкості для комплексів EDA типу запропоновано ряд активностей акцепторів:

1MeDNP \rightarrow 2HDNP \rightarrow TNA \rightarrow 2OMeDNP \rightarrow 1MeDNP \rightarrow 4 \rightarrow TNB=DNP \rightarrow TNPO.

Порядок сполук у цьому ряді показує, що в межах СТ-взаємодій піридинові аналоги є подібними до похідних полінітробензенів.

10. При проведенні експериментальних досліджень вдосконалено апаратуру (виготовлена температурна приставка власної конструкції) та запропоновано емпіричну формулу для визначення сили осцилятора із спектрів електронної абсорбції.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ ВИКЛАДЕНИЙ У НАСТУПНИХ ПУБЛІКАЦІЯХ:

1. Leszcynski J., Nowek A., Koziol J. Metody obliczeniowe chemii kwantowej - metoda SCCC MO. - Czestochowa: Wydawnictwo WSP, 1988. 105 s.
2. Koziol J.J., Kompleksy pirydynowych analogow polinitrobenzenow. - Czestochowa: Wydawnictwo WSP, 1994 169 s.
3. Koziol J., Tomasik P. Charge-transfer Complexes with Pyridine Analogues of Picric Acid.I.Complexes with 2-Hydroxy-3,5-dinitropyridine and 4-Hydroxy-3,5-dinitropyridine // Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim. 1977. V. 25. P.689-696.
4. Marciniak B., Koziol J., Waclawek W. Prosta metoda usuwania sladowych ilosci DMSO z antracenu po krystalizacji // Prace Nauk. WSP Czestochowa. Ser. Mat.-Przyr. 1978. V. 1. P. 37-41.
5. Koziol J., Tomasik P. Charge-transfer Complexes with Pyridine Analogues of Picric Acid.II.Complexes with 2-Methoxy-3,5-dinitropyridine 1-Methyl-3,5-dinitropyridone-2 and 1-Methyl-3,5-dinitropyridone-4 // Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim. 1979. V. 27. P. 335-341.
6. Marciniak B., Koziol J., Waclawek W. Spectrophotometric Investigations and Energy Parameter Calculations of some Anthracene EDA Complexes // Z. Phys. Chem. 1982. V. 263. P. 715-719.
7. Pietrzycki W., Koziol J., Tomasik P. Simulation $\pi^* \leftarrow \pi$ Charge-transfer Bands in the UV Absorption Spectra of π -Complexes of

- Trinitrobenzene Trinitroanisole and Their Pyridine Analogues with 1-Naphthylamine // *Chemica Scripta*. 1982. V. 20. P. 241-247.
8. Pietrzycki W., Tomasic P., Koziol J. Charge-transfer Complexes with 3,5-Dinitropyridine and Potential Energy Surfaces of Their Formation // *Chemica Scripta*. 1983. V. 22. P. 159-165.
9. Koziol J., Nowek A. Acid-base Interaction Between Analogues of Picric Acid and Pyridine Bases // *Mat. Sci.* 1983. V. 9. P. 291-294.
10. Kulesza M., Koziol J., Waclawek W. Electrical resistivity and IR behaviour of metal-free and copper phthalocyanine - carbon black mixtures / *Electronic properties of polymers and related compounds.* - Berlin: Springer Verlag, 1985. P. 170-174.
11. Filipecki J., Czerwicz Z., Dworakowski J., Koziol J., Glass C. Positron Annihilation In N-sulfinylaniline and Its Metal Derivatives // *Chemica Scripta*. 1985. V. 25. P. 157-160.
12. Waclawek Z., Stryjecka M., Koziol J. Oznaczanie polieteru winylolometylowego w wyciagach wodnych z gumy wytworzonych z mieszanek lateksowych // *Polimery*. 1985. V. 30. P. 115-116.
13. Klis J., Koziol J., Nowek A. The Carbazole Alcohol Interaction in Solution // *Acta Chim. Hung.* 1990. V. 127. P. 129-132.
14. Koziol J., Nowek A., Tomasic P. Molecular Complexes of Pyridine Analogues of Picric Acid // *Gazz. Chim. Ital.* 1990. V. 120. P. 403-408.
15. Koziol J. Spectroscopic and Theoretical Investigation of Molecular Complexes of 2,4,6-Trinitropyridine 1-oxide with Some Pyridine Derivatives // *Monats. f. Chemie*. 1991. V. 122. P. 47-50.
16. Koziol J.J. Molecular Complexes of 3-Hydroxy-2,4,6-Trinitropyridine with Some Pyridine Bases // *Gazz. Chim. Ital.* 1992. V. 122. P. 143-146.
17. Koziol J.J., Nowek A. Intermolecular Interaction of Pyridine Analogues of Picric Acid with Some Pyridine Bases // *Chem. Pap.* 1993. V. 47. P. 310-313.

АННОТАЦИЯ

Козиол Я.Ю. Молекулярные комплексы пиридиновых аналогов полинитробенzenов.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия. Львовский государственный университет им. И.Франко. Львов. 1997.

Защищается 17 научных работ, две из которых монографии, которые содержат результаты физико-химического исследования молекулярных комплексов пиридиновых аналогов полинитробенzenов.

Впервые систематизированы все литературные и полученные автором сведения о комплексообразующих свойствах пикриновой кислоты и ее пиридиновых аналогов. Проведены обобщения и анализ данных, выявлены закономерности в образовании молекулярных комплексов пиридиновых аналогов полинитробенzenов, предложена концепция подобности электронноакцепторных свойств нитрогруппы и атома азота пиридинового кольца, выявлена взаимосвязь между природой междумолекулярных взаимодействий и химическим строением взаимодействующих молекул.

SUMMARY

Kozioł J.J. Complexes of the pyridine analogues of polynitrobenzenes.

Studies are presented on complexes of polynitrobenzenes (PA, TNA, TNB) and their pyridine analogues with selected pyridine bases and other electron donors (acenaphthene, 2,6-dimethylnaphthalene, 1-naphthylamine, and 1,4-dioxane).

Results of the spectroscopic studies (UVVIS and IR) were interpreted involving semiempirical quantumchemical calculations (MO LCAO SCF PPP/CI-1 and MO LCAO SCF INDO/CI-1).

All 2HDNP, 4HDNP, 3HDNP and 3HTNP in aqueous solution formed complexes being intermolecular hydrogen bond stabilized ion pairs.

The UVVIS spectra of some donor - acceptor combinations (2HDNP with 2-picoline, acenaphthene, 2,6-dimethylnaphthalene, 1-naphthylamine and 1,4-dioxane as well as 4HDNP with acenaphthene) revealed "charge transfer" band. This observation supports a hypothesis on electronaccepting properties of polynitroaromatic compounds.

Aqueous stability constants of 2HDNP-, 4HDNP-, 3HDNP- and 3HTNP-complexes with pyridine bases fall in the same order of magnitudes with such constants for PA - pyridine bases complexes in benzene.

Stability constants for the EDA complexes provided the following order of acceptors according to their increasing accepting effectiveness: 1 Me DNP 2 < 2HDNP < TNA < 2 OMe DNP < 1 Me DNP 4 < TNB = DNP < TNPO.

The sequence of acceptors in above order shows that as far as "charge transfer" interactions are involved polynitropyridines closely resemble their polynitrobenzene analogues.

Electronic properties of the aza atom similarly effect the molecular π -electron system as such effects of the nitro group.

Ключові слова: молекулярні комплекси, полінітробензени, спектри, термодинамічні параметри, константи стійкості, фізико-хімічні властивості, хімічний зв'язок.

43476-

AB 37044

AB 37.044