

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В. Н. КАРАЗІНА

**КОНОВАЛОВА ІРИНА СЕРГІЇВНА**

УДК 548.3:[547.551:547.79]

**ОСОБЛИВОСТІ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ТА КРИСТАЛІЧНОЇ  
БУДОВИ ДІАМІНОПОХІДНИХ АРОМАТИЧНИХ ТА  
ГЕТЕРОАРОМАТИЧНИХ СПОЛУК**

02.00.03 – органічна хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

ХАРКІВ – 2018

Дисертація є рукописом.

Робота виконана у Державній науковій установі Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України.

**Науковий керівник:** доктор хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Шишкін Олег Валерійович**  
ДНУ НТК «Інститут Монокристалів» НАН України  
завідувач відділу рентгеноструктурних досліджень та квантової хімії

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**Оковитий Сергій Іванович**  
Дніпровський національний університет  
імені Олеся Гончара МОН України  
проректор з наукової роботи

доктор хімічних наук, професор  
**Коваленко Сергій Миколайович**  
Харківський національний університет  
імені В.Н. Каразіна МОН України  
професор кафедри органічної хімії

Захист відбудеться 1 червня 2018 р. о 14-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 в Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна, (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд.7-79)

З дисертацією можна ознайомитися у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університета імені В.Н. Каразіна (Україна, 610 , м.Харків, майдан Свободи, 4).

Автореферат розісланий 27 квітня 2018 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

О. В. Кириченко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Ароматичні та гетероароматичні аміни входять до складу багатьох матеріалів, які широко застосовуються в різних областях техніки, медицини, сільського господарства і мають широкий спектр властивостей від компонентів пропелентів і вибухових речовин до лікарських засобів у медицині. Вони також є важливими вихідними в органічному синтезі більш складних поліциклічних систем. Аналіз літературних даних показав, що науковий інтерес сфокусований головним чином на їх реакційній здатності та фізико-хімічних характеристиках. Комплексних структурних досліджень, які пояснювали б особливості будови ароматичних та гетероароматичних діамінів, практично не проводилося. Одним з найголовніших питань будови цих сполук є геометричні характеристики аміногруп, що має велике значення як для розвитку хімії гетероциклів, так і для загальної теорії органічної хімії.

Можливість певної функціональної групи брати участь у міжмолекулярних взаємодіях дуже важлива з точки зору сучасної кристалічної інженерії. Аміногрупа є унікальною завдяки наявності достатньо полярного N-H зв'язку та неподіленої електронної пари Нітрогену, що створює передумови бути як донором, так і акцептором протонів у водневому зв'язку. Протонодонорні властивості досить сильні і проявляються в багатьох випадках, тоді як акцепторні властивості залежать від природи атома, з яким зв'язана аміногрупа, а також від зовнішніх факторів, що впливають на спряження у молекулі.

Якщо аміногрупа приєднана до  $sp^3$ -гібризованого атома Карбона, то її атом Нітрогену має пірамідальну конфігурацію і завжди може брати участь у водневих зв'язках як акцептор протонів. Приєднання аміногрупи до  $sp^2$ -гібризованого або ароматичного атома Карбона створює умови для  $n \rightarrow \pi$  спряження між неподіленою електронною парою Нітро-гену і  $\pi$ -системою, що приводить до певного зменшення акцепторних властивостей. Геометричними показниками такого зменшення є довжина зв'язку C-N і конфігурація атома Нітрогену.

Сучасні методи рентгенівської дифракції, в тому числі прецизійні рентгendifракційні дослідження розподілу електронної густини, в сукупності з квантово-хімічними розрахунками високої точності, топологічним аналізом функції розподілу  $\rho(r)$  електронної густини, отриманої з даних рентгеноструктурного аналізу і з квантово-хімічних розрахунків у рамках теорії Бейдера «Атоми в молекулах» (AIM), а також методом натуральних орбіталей (NBO), дозволяють проаналізувати особливості участі аміногрупи у внутрішньо- і міжмолекулярних взаємодіях. Крім того, розвиток сучасних методів дослідження дає можливість виявити кореляцію між протоноакцепторними властивостями аміногрупи та її геометричними характеристиками і дослідити фактори, що впливають на ступінь спряження.

Структурні дослідження особливостей будови аміногрупи поглиблюють фундаментальні знання в області хімії нітрогеновмісних гетероциклічних сполук та в області супрамолекулярної хімії і інженерії кристалів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалася в рамках планових досліджень, проведених у відділі

рентгеноструктурних досліджень і квантової хімії ім. О.В.Шишкіна ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України, в рамках наступних тем:

- Міжмолекулярні взаємодії в супрамолекулярних системах і молекулярних комплексах (№ держреєстрації 0107U000490);
- Некласичні міжмолекулярні взаємодії в супрамолекулярних системах і молекулярних комплексах (№ держреєстрації 0110U000624);
- Супрамолекулярна архітектура молекулярних кристалів на основі топології міжмолекулярних взаємодій (№ держреєстрації 0113U001411);
- Супрамолекулярна архітектура та властивості функціональних органічних матеріалів (№ держреєстрації 0116U001211).

**Мета дослідження** – систематичне вивчення факторів, що впливають на геометричні характеристики аміногруп в діамінопохідних ароматичних та гетероароматичних сполук, аналіз здатності аміногрупи проявляти властивості донора або акцептора протону при утворенні водневого зв'язку.

Для її досягнення необхідно було вирішити такі **завдання**:

- За допомогою експериментальних рентгеноструктурних методів і квантово-хімічних розрахунків визначити різницю у будові поліморфних модифікацій 3,4-діаміно-1,2,4-триазолу;
- Провести прецизійні рентгеноструктурні дослідження моноклінної модифікації 3,4-діаміно-1,2,4-триазолу та його 5-метильної похідної;
- У рамках теорії Бейдера «Атоми у молекулах» (AIM) і методу натуральних зв'язуючих орбіталей (NBO) вивчити особливості розподілу електронної густини у молекулі за експериментальними даними. Провести порівняння характеристик внутрішньо-молекулярних взаємодій за участю  $\pi$ -системи циклу і неподіленої електронної пари атома Нітрогену за даними експерименту і квантово-хімічних розрахунків;
- У рамках теорії Бейдера «Атоми у молекулах» (AIM) і методу натуральних зв'язуючих орбіталей (NBO) визначити особливості міжмолекулярних взаємодій в кристалах діамінотріазола його метильної похідної;
- Показати залежність ступеня спряження аміногрупи з  $\pi$ -системою від впливу поляризуючого оточення і специфічних міжмолекулярних взаємодій в кристалі;
- Використовуючи модельну систему піридин-вода, дослідити природу водневих зв'язків за участю ароматичного атома Нітрогена;
- Вивчити вплив природи замісника і його положення на геометричні характеристики аміногрупи в ароматичному циклі;
- Дослідити роль водневих зв'язків, в яких аміногрупа діамінопохідних бензену виступає як акцептор протону, у формуванні кристалічної упаковки.

**Об'єкт дослідження:** внутрішньомолекулярні взаємодії, міжмолекулярні взаємодії, геометричні характеристики й акцепторні властивості аміногрупи.

**Предмет дослідження:** будова 3,4-діаміно-1,2,4-триазола та його 5-метильної похідної, діамінобензенів та їх заміщених аналогів.

**Методи досліджень:** Рентгеноструктурні дослідження, включаючи прецизійні експерименти та мультипольне уточнення; топологічний аналіз функції розподілу експериментальної деформаційної електронної густини; неемпіричні квантово-хімічні дослідження з урахуванням електронної кореляції у рамках теорії збурення Мюллера-Плессета другого порядку; аналіз розподілу електронної густини з використанням теорії Бейдера «Атоми у Молекулах» і методу натуральних орбіталей (NBO).

**Наукова новизна отриманих результатів.** У дисертаційній роботі вперше:

- ✓ Систематично досліджено фактори, які впливають на геометричні характеристики аміногруп, які є замісниками в ароматичному циклі;
- ✓ Досліджено особливості будови поліморфних модифікацій 3,4-діаміно-1,2,4-триазолу і встановлена основна різниця в їх системах міжмолекулярних взаємодій;
- ✓ Проведено прецизійні рентгеноструктурні дослідження 3,4-діаміно-1,2,4-триазолу та його метильної похідної і проаналізовані особливості розподілу електронної густини за експериментальними даними і за результатами квантово-хімічних розрахунків;
- ✓ Визначено особливості впливу поляризуючого оточення і міжмолекулярних взаємодій на ступінь спряження між неподіленою парою Нітрогену і  $\pi$ -системою;
- ✓ Виявлено новий тип водневого зв'язку – змішаний X-H...N'/X-H...л' водневий зв'язок;
- ✓ Встановлено вплив природи замісника і його положення у циклі на геометричні характеристики аміногрупи;
- ✓ Показана роль водневих зв'язків X-H...N', в яких аміногрупа проявляє протоноакцепторні властивості у формуванні кристалічної структури.

**Практичне значення отриманих результатів.** Отримані дані розширюють знання про вплив спряження, поляризуючого оточення, внутрішньо- й міжмолекулярних взаємодій, природи і положення замісників на геометричні характеристики аміногруп у діамінотріазолах і діамінобензенах. Визначені особливості будови поліморфних модифікацій і ролі водневих зв'язків X-H...N' у формуванні кристалічної структури можуть бути використані для розвитку принципів кристалічної інженерії (crystal engineering) та передбачення структури (crystal prediction). Отримані дані можуть використовуватися в учбовому процесі в рамках викладання курсу теоретичних основ органічної хімії.

**Особистий внесок автора** полягає у проведенні рентгеноструктурних досліджень та квантово-хімічних розрахунків, обробці і систематизації отриманих даних та підготовці публікацій.

Монокристали для рентгеноструктурних досліджень були кристалізовані в Харківському національному університеті імені В. Н. Каразіна, на кафедрі органічної хімії к.х.н. Б. В. Папоновим.

**Апробація результатів дисертації.** Результати дисертації були представлені на наступних фахових наукових конференціях: 2<sup>nd</sup> International Symposium “Methods and Applications of Computational Chemistry” (Kyiv, Ukraine, 2007), 4<sup>th</sup> International Chemistry Conference Toulouse-Kiev (Toulouse, France, 2007), VI Всеукраїнська конференція молодих вчених і студентів з актуальних питань хімії (Харків, 2008), 1st International Symposium

“Supramolecular and nano-chemistry: toward applications” (Kharkiv, 2008), Конференція-школа для молодих вчених «Дифракційні методи дослідження речовини: від молекул до кристалів і наноматеріалів» (Чорноголовка, Російська Федерація, 2008), 3rd International Symposium “Methods and Applications of Computational Chemistry” (Odesa, 2009), Central European School on Physical Organic Chemistry “Weak Molecular Interactions” (Poland, 2010), IX International Conference in Chemistry Kyiv-Toulouse (ICKT-9) (Kyiv, 2017).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 6 статей в міжнародних фахових журналах, 8 тез доповідей на наукових конференціях.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаної літератури (269 найменувань), містить 32 таблиці, 55 малюнків. Обсяг дисертації 199 сторінок.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дослідження, сформульовано мету і завдання, які потрібно було вирішити, показано новизну і практичне значення роботи.

**Перший розділ** є оглядом літературних даних. Проведено узагальнення даних, отриманих експериментальними і теоретичними методами, стосовно синтезу, будови та загальних властивостей діамінопохідних гетероароматичних і ароматичних сполук. Показано, що незважаючи на велику кількість досліджень азолів та бензенів з однією або двома аміногрупами у складі молекули, ретельного та систематичного вивчення характеристик цих груп та чинників, що на них впливають, не було зроблено.

Таблиця 1

Деякі геометричні характеристики молекул **1** та **2**

Параметр	<b>1M</b>	<b>1P</b>	Оптимізована геометрія	<b>2</b>	
	Експеримент			Експер.	Оптимізована геометрія
N(1)-C(5), Å	1.3694(6)	1.358(2)	1.371	1.3695(5)	1.377
N(1)-C(2), Å	1.3722(5)	1.364(2)	1.374	1.3716(5)	1.376
N(1)-N(6), Å	1.4020(5)	1.408(2)	1.406	1.3984(4)	1.406
N(4)-C(5), Å	1.3044(6)	1.294(2)	1.331	1.3074(5)	1.334
N(4)-N(3), Å	1.4104(6)	1.406(2)	1.394	1.4080(5)	1.396
N(3)-C(2), Å	1.3265(6)	1.318(2)	1.331	1.3214(5)	1.329
N(7)-C(2), Å	1.3603(6)	1.350(2)	1.405	1.3469(5)	1.406
C(5)-C(8), Å				1.4822(6)	1.491
$\Sigma N(6)$ , град.	325	327	322	318	322
$\Sigma N(7)$ , град.	347	352	329	356	329

У другому розділі описано застосовані у роботі теоретичні та експериментальні методи досліджень. Експериментальні дані про будову діамінотриазолів та нітро-*o*-фенілендіаміну були отримані рентгеноструктурним методом. Для сполук **1M** та **2** (Рис. 1) було виконано прецизійний експеримент, дані якого дозволяють аналізувати розподіл деформаційної електронної густини. Мультипольне уточнення проводилося в рамках моделі Хансена-Коппенса з використанням програмного комплексу XD. Топологічний

аналіз функції розподілу електронної густини проводився з використанням програми WinXPRO.

Для оптимізації геометрії молекул було застосовано теорію збурень Мюллера-

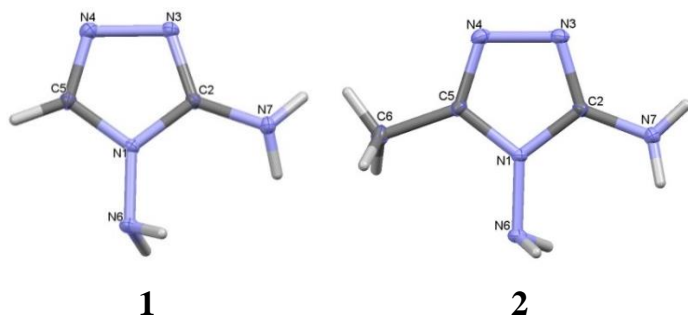


Рис. 1. Молекулярна будова ДАТ та її 5-метильної похідної.

Плессета другого порядку (MP2) з використанням стандартного базисного набору AUG-cc-pVDZ. Квантово-хімічні розрахунки проводились за допомогою програм GAUSSIAN03, NWChem, ORCA та PCGameSS. Внутрішньомолекулярні взаємодії у молекулах досліджувались у рамках теорії натуральних орбіталей (NBO) за допомогою програми NBO 5.0.

Аналіз розподілу електронної густини у молекулах було виконано в рамках наближення «Атоми у Молекулах» (AIM) з використанням хвильової функції, отриманої з розрахунків методом MP2/AUG-cc-pVDZ. Характеристики критичних точок зв'язку (3,-1) проаналізовано у програмі AIM2000.

У третьому розділі представлено результати аналізу внутрішньомолекулярних особливостей будови 3,4-діаміно-1,2,4-триазолу та його 5-метильної похідної та досліджено вплив різних факторів на характеристики аміногруп цих сполук.

Рентгеноструктурне дослідження кристалів 3,4-діаміно-1,2,4-триазолу (ДАТ) (**1M**) виявило існування двох поліморфних модифікацій – моноклінної (**1M**) та ромбічної (**1P**). Геометричні параметри ДАТ в **1M** і **1P** дуже близькі (Табл. 1), що вказує на

Таблиця 2

Топологічні характеристики розподілу електронної густини в критичних точках деяких зв'язків за даними експерименту та розрахунку

Зв'язок	РСА			Розрахунок		
	$\rho(r)$	$-\nabla^2\rho(r)$	$\epsilon$	$\rho(r)$	$-\nabla^2\rho(r)$	$\epsilon$
Молекула <b>1</b>						
N(1)-N(6)	0.3193	0.0650	0.07	0.3173	0.6042	0.05
N(3)-N(4)	0.3176	0.0281	0.01	0.3307	0.5919	0.06
N(7)-C(2)	0.3503	0.7677	0.21	0.2970	0.8968	0.11
Молекула <b>2</b>						
N(1)-N(6)	0.3210	0.0600	0.03	0.3184	0.6074	0.05
N(3)-N(4)	0.2996	0.1203	0.02	0.3295	0.5904	0.06
N(7)-C(2)	0.3491	0.9303	0.34	0.2961	0.8920	0.11

орієнтаційний характер поліморфізму у ДАТ. Молекулярна будова 5-метильної похідної (**2**) практично не відрізняється від будови незаміщеного ДАТ. Обидві аміногрупи у сполуках **1** і **2** мають пірамідальну конфігурацію. При цьому аміногрупа гідразинного фрагмента має значно більшу ступінь пірамідальності. Це можна пояснити тим, що неподілена електронна пара (НЕП) атома

N(6) розташована у площині триазольного циклу, що приводить до мінімізації її спряження з  $\pi$ -системою. Довжина зв'язку N(1)-N(6) гідразинного фрагмента в досліджуваних молекулах (Табл.1) менша, ніж середнє значення 1.420 Å. Зв'язок C(2)-N(7) в **1M**, **1P** та **2** дещо подовжений (Табл.1) у порівнянні із середнім значенням 1.336 Å. Аміногрупа при атомі Карбону ароматичного циклу має невелику ступінь

пірамідальності (табл. 1). Це вказує на значне спряження між НЕП атома N(7) і  $\pi$ -системою триазольного цикла. Можна припустити, що зменшення ступеню пірамідальності атома N(7) в молекулі **2** зумовлено посиленням спряження між  $\pi$ -системою цикла і НЕП.

Оптимізація молекул **1** і **2** привела до помітної відмінності характеристик аміногруп. Обидві аміногрупи у вакуумі практично ідентичні (Табл. 1) і мають пірамідальну конфігурацію. Ця різниця може бути зумовлена недосконалістю квантово-хімічних методів та впливом оточення й міжмолекулярних взаємодій на ступінь спряження.

Аналіз розподілу експериментальної електронної густини у кристалах **1M** і **2** показав, що критична точка (КТЗ) (3,-1) зв'язку C(2)-N(7) у структурі **2** характеризується значно вищими значеннями Лапласіану та еліптичності у порівнянні з аналогічними характеристиками у структурі **1**, що вказує на більший внесок  $\pi$ -компоненти (Табл. 2). Характеристики КТЗ (3,-1) зв'язку N(1)-N(6) показують майже повну відсутність спряження між НЕП атома Нітрогену та ароматичним циклом, що й зумовлює більшу ступінь пірамідальності гідразинної аміногрупи (Табл. 1). Значення Лапласіану і еліптичності у КТЗ зв'язку N(1)-N(6) є у молекулі **2** нижчою, ніж у **1** (Табл. 2).

Карти розподілу експериментальної деформаційної електронної густини (ДЕГ) для **1** і **2** (рис. 2) в площині триазольного циклу показують накопичення електронної густини на всіх зв'язках й в області НЕП атомів Нітрогену. Пік електронної густини на зв'язку N(6)-N(1) зміщений від центру до атома N(1) у протилежну сторону від НЕП атома N(6), що добре узгоджується з відсутністю  $n$ - $\pi$  спряження. Так само пік електронної густини на зв'язку C(2)-N(7) зміщений до атома Карбону.

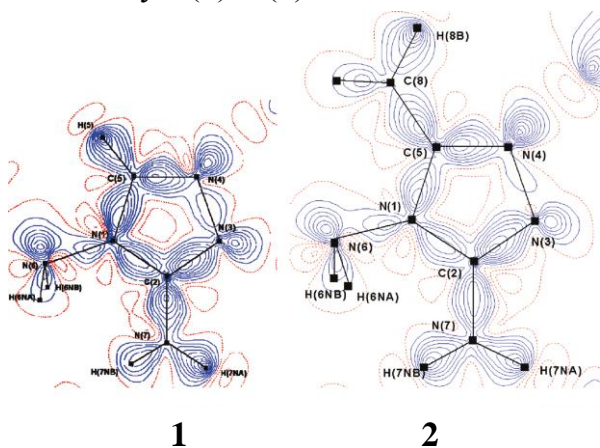


Рис. 2. Карта експериментальної електронної густини у площині триазольного циклу у молекулах **1** і **2**. Інтервал між ізолініями дорівнює  $0.05 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , негативні і нульові контури пунктирні.

Порівняння топологічних характеристик в КТЗ (3,-1) в ізолюваній молекулі ДАТ з експериментально отриманими в кристалі показало невеликі розходження значень електронної густини й еліптичності ( $\epsilon$ ) (табл. 2) для більшості КТЗ. Ці відмінності можуть бути зумовлені зміною геометрії при переході від кристалу до вакууму. Подовження зв'язку N(7)-C(2) в ізолюваній молекулі свідчить про зменшення спряження, що зумовлює також зменшення величини  $\epsilon$ .

Найбільші відмінності у топологічних характеристиках  $\rho(r)$  у КТЗ (3,-1) у кристалі та ізолюваній молекулі спостерігаються для зв'язків N-N. Значення еліптичності та електронної густини, як і для інших зв'язків, відрізняються мало, а величина Лапласіану електронної густини  $\nabla^2 \rho(r)$  за даними експерименту у кілька разів менша.

Подібного роду розбіжності значень  $\nabla^2 \rho(r)$  характерні для гомополярних зв'язків, які запропоновано як флюктууючі з електронною парою, яка швидко зміщується від



одного атома до іншого. Концентрація електронної густини між такими атомами повинна бути невеликою, незважаючи на досить міцне зв'язування. Це може пояснити невеликі значення експериментально визначеного Лапласіану і еліптичності у КТЗ зв'язку N(3)-N(4), проте залишає відкритим питання щодо розрахункових даних.

Внутрішньомолекулярні електронні взаємодії можуть бути оцінені кількісно у рамках метода NBO. Розрахунок енергій E(2) для ізольованих молекул **1** і **2** показав, що енергія  $\pi$ - $\pi$  спряження між подвійними зв'язками C=N значно нижче ніж енергія  $\pi$ - $\pi$  спряження між атомом N(1) і подвійними зв'язками C=N (Табл. 3). Різниця в значеннях E(2) добре узгоджується з теоретичними значеннями Лапласіану у КТЗ цих зв'язків (Табл. 2). Можна припустити, що у випадку гомополярних зв'язків еліптичність у КТЗ між гетероатомами не може використовуватися для оцінки внеску  $\pi$ -компоненти у загальну енергію зв'язку. Ступінь спряження між НЕП атому N(7) та  $\pi$ -системою цикла у молекулах **1** та **2** майже рівноцінна за даними NBO (Табл. 3).

Можна припустити, що на геометричні характеристики аміногруп впливає не тільки ступінь спряження між неподіленою електронною парою атома Нітрогену та  $\pi$ -системою, але й участь аміногрупи у міжмолекулярних взаємодіях.

У четвертому розділі розглянуто вплив міжмолекулярних взаємодій та поляризуючого оточення в кристалі на геометричні характеристики аміногрупи. На прикладі похідних 1-іміно-1H-ізоіндол-3-аміну експериментальними та теоретичними методами нами було показано суттєвий вплив як загального поляризуючого оточення, так і специфічних взаємодій на ступінь спряження в молекулах.

Таблиця 3

**Значення енергії E(2), ккал/моль для внутрішньомолекулярних взаємодій в ізольованих молекулах **1** та **2** (експериментальна геометрія).**

Взаємодіючі фрагменти		<b>1</b>	<b>2</b>
LP(N(1))	$\pi^*(N(3)-C(2))$	40.0	42.1
LP(N(1))	$\pi^*(N(4)-C(5))$	47.10	46.40
$\pi(N(3)-C(2))$	$\pi^*(N(4)-C(5))$	26.39	24.79
LP(N(7))	$\pi^*(N(3)-C(2))$	14.09	13.35

Таблиця 4

**Геометричні параметри водневих зв'язків і стекінг взаємодій в кристалах **1M** і **1P****

Тип взаємодії	Поліморфна модифікація					
	Моноклінна			Ромбічна		
	операція симетрії	H...A, Å	D-H...A, град.	операція симетрії	H...A, Å	D-H...A, град.
N(7)-H...N(4)'	x,y-1,z	2.08(1)	164(1)	-x+1/2, y-1/2, z	2.14(2)	167(2)
N(7)-H...N(3)'	-x-1/2,y-1/2,-z+1/2	2.18(1)	165(1)	-x+1, -y+1, -z	2.14(2)	161(2)
N(6)-H...N(7)'	-x,-y,-z	2.39(1)	164(1)	x-1/2, -y+1/2, -z	2.61(2)	157(2)
N(6)-H...N(3)'	-x+1/2,y-1/2,-z+1/2	2.46(1)	157(1)			
C(5)-H...N(6)'	1-x,1-y,-z	2.54(1)	171(1)			
N(6)-H...N(6)'				x+1/2, y,-z+1/2	2.46(2)	151(2)
C(5)-H...C(5)( $\pi$ )'				-0.5+x, y,0.5-z	2.65(2)	166(2)
C(2)...C(5)'(стекінг)	-x,1-y,-z	3.29	0.0			
C(2)...N(4)'(стекінг)				-x, 1-y, -z	3.32	0.0

Аналіз міжмолекулярних взаємодій в двох кристалічних структурах 3,4-діаміно-1,2,4-триазолу дозволив розділити їх на дві групи: загальні для **1M** і **1P** водневі зв'язки та прит-манні кожній поліморфній модифікації (Табл. 4). Водневі зв'язки N(7)-H...N(3)' і N(7)-H...N(4)' існують в обох поліморфних модифікаціях і мають дуже близькі геометричні характеристики (Табл. 4). Обидві поліморфні модифікації містять також водневий зв'язок N(6)-H...N(7)', де N(7) атом Нітрогену гідразинної аміногрупи є акцептором протона (Табл. 4).

Водневий зв'язок N(6)-H...N(3)' знайдено тільки в кристалах **1M**. Відстань H...N є значно більшою у порівнянні з типовими водневими зв'язками N-H...N' (Табл. 4). Однак орієнтація зв'язку N-H відносно середньої площини триазольного циклу (торсійний кут H(6A)...N(1)'-C(2)'-N(3)' -93°) дозволяє припустити значну участь  $\pi$ -системи гетероциклу у водневому зв'язуванні. Згідно з нашими квантово-хімічними дослідженнями, проведеними для модельної системи піридин-вода (Рис. 3), така взаємодія може бути описана як водневий зв'язок змішаного типу N-H...N'/N-H... $\pi$ ', де у ролі акцептора протону виступають одночасно НЕП атома Нітрогену та  $\pi$ -система циклу. Моноклінна модифікація містить також водневий зв'язок C(5)-H...N(6)' (Табл. 4), який є найслабшим у цій кристалічній структурі згідно з його геометричними характеристиками.

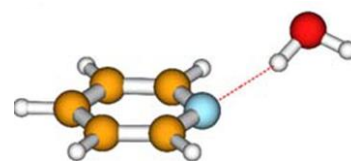
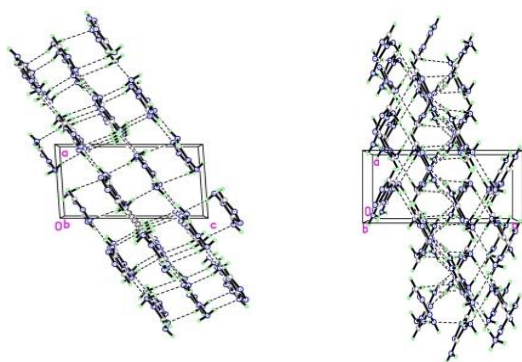


Рис. 3 Модельна система піридин-вода

У кристалі **1P** виявлені слабкі водневі зв'язки, утворені аміногрупами гідразинного фрагмента двох сусідніх молекул, одна з яких є донором протона, а друга – акцептором протона. Додатково між двома пов'язаними водневим зв'язком N6-H...N6' молекулами виявлено взаємодію C(5)-H... $\pi$ . Орієнтація зв'язку C(5)-H по відношенню до площини триазольного циклу (торсійний кут H(5)...C(2)'-N(1)'-C(5)' 80°) і геометричні характеристики взаємодії (Табл. 4) дають можливість визначити її як водневий зв'язок C-H... $\pi$ ' типу.



Моноклінна модифікація

Ромбічна модифікація

Рис. 4. Кристалічна будова молекул ДАТ.

Порівняння поліморфних модифікацій ДАТ показало абсолютно різну упаковку молекул (Рис. 4). Спроба більш детального аналізу міжмолекулярних зв'язків дозволила виділити водневозв'язані шари, паралельні кристалографічній площині (103) в кристалах **1M**. Молекули всередині шару зв'язані міжмолекулярними водневими зв'язками N(7)-H...N(4)' і N(7)-H...N(3)', що мають дуже близькі геометричні характеристики. Відстань між найближчими шарами (~3,3 Å) та помітна ступінь перекривання триазольних циклів, дозволяють припустити існування сильних стекінг взаємодій між  $\pi$ -системами гетероциклів. Крім того, молекули сусідніх шарів зв'язані також менш сильними водневими зв'язками N(6)-H...N(3)' і N(6)-H...N(7)' (Табл. 4).

Для ромбічної поліморфної модифікації дещо довільно як основні структурні мотиви упаковки можна розглядати димери, зв'язані водневим зв'язком N(7)-H...N(3)'. Ці димери утворюють ланцюжки вздовж кристалографічного напрямку [010], й значно розвернуті один до одного за рахунок утворення водневих зв'язків N(7)-H...N(4)' та N(6)-H...N(7)'. Сусідні ланцюжки зв'язані слабкими взаємодіями N(6)-H...N(6)' і C(5)-H... $\pi$ '.

Для детального аналізу ролі міжмолекулярних взаємодій було виділено всі димери, утворені основною молекулою, і кожною з сусідніх молекул, зв'язаних з основною водневими зв'язками або стекінг взаємодіями. Для кожного димера було розраховано енергію взаємодії, кореговану на похибку суперпозиції базисного набору. За даними розрахунків виявилось, що найбільш сильною взаємодією в кристалах **1M** є стекінг. Застосування до основної молекули операції симетрії, що пов'язує стекінг димер, дозволило побудувати шар, паралельний кристалографічній площині (10-1). Всередині цього шару молекули зв'язані між собою крім стекінг взаємодій, ще й водневими зв'язками N(7)-H...N(4)', N(6)-H...N(7)', N(6)-H... $\pi$ ', які є також досить сильними. Розташування молекул в цьому шарі значно відрізняється від такого, що було визначено за даними геометричного аналізу. Слід відзначити, що аміногрупа N(7)H<sub>2</sub> приймає участь в утворенні шару як донор і як акцептор протону. При цьому водневий зв'язок, в якому аміногрупа N(7)H<sub>2</sub> виступає як акцептор, виявився сильнішим порівняно з одним із водневих зв'язків, в якому ця аміногрупа є донором протону. Можна припустити, що саме цей факт є причиною ослаблення спряження між НЕП атома N(7) та триазольним циклом в моноклінній модифікації порівняно з ромбічною (Табл. 1). Більш пірамідальна аміногрупа N(6)H<sub>2</sub> виступає акцептором протону у водневому зв'язку C(5)-H...N(6)', що зв'язує сусідні шари.

Таблиця 5

**Енергії міжмолекулярних взаємодій у димерах, виділених в кристалах обох поліморфних модифікацій.**

Димер	Основна взаємодія	Модифікація			
		Моноклінна		Ромбічна	
		операція симетрії	E <sub>BSSE</sub> , ккал/моль	операція симетрії	E <sub>BSSE</sub> , ккал/моль
<b>m1, o1</b>	N(7)-H...N(4)'	x,y-1,z	-8.59	1/2-x,-1/2+y,z	-11.61
<b>m2, o2</b>	N(7)-H...N(3)'	-x-1/2,y-1/2,-z+1/2	-4.00	1-x,1-y,-z	-17.25
<b>m3, o3</b>	N(6)-H...N(7)'	-x,-y,-z	-5.99	-1/2+x,1/2-y,-z	-3.67
<b>m4</b>	N(6)-H...N(3)' $\pi$	-x+1/2,y-1/2,-z+1/2	-5.85		
<b>m5</b>	C(5)-H...N(6)'	1-x,1-y,-z	-3.35		
<b>o4</b>	N(6)-H...N(6)'			1/2+x,y,1/2-z	-2.87
	C(5)-H...C(5)' $\pi$			-0.5+x,y,0.5-z	
<b>m6, o5</b>	$\pi$ ... $\pi$ '	-x,1-y,-z	-12.42	-x,1-y,-z	-8.08

В ромбічних кристалах найсильнішою взаємодією є водневий зв'язок N(7)-H...N(3)'. Застосування до основної молекули операції симетрії, що пов'язує відповідний димер, привело до виділення шару, паралельного кристалографічній площині (001). Молекули всередині цього шару зв'язані додатково водневими зв'язками N(7)-H...N(4)', N(6)-H...N(7)' та стекінг взаємодіями. Обидва водневі зв'язки за участю аміногрупи N(7)H<sub>2</sub> як

донора протона є значно сильнішими, ніж зв'язок з аміногрупою як акцептора протону, на відміну від моноклінної модифікації. Сусідні шари зв'язані між собою водневими зв'язками N(6)-H...N(6)' та C(5)-H...π'.

Таким чином, в обох поліморфних модифікаціях спряжена з π-системою цикла аміногрупа утворює водневий зв'язок як акцептор протона, що приймає участь у формуванні сильно зв'язаного основного структурного мотиву кристала. Водневий зв'язок за участю аміногрупи гідразинного фрагмента як акцептора протона виявився менш суттєвим у формуванні кристалічної структури, зв'язуючи між собою сусідні структурні фрагменти.

Метою прецизійних експериментів кристалів **1M** та **2** було підтвердження існування слабких міжмолекулярних взаємодій, в яких акцептором протона є НЕП атому Нітрогену аміногруп та π-система гетероциклу, і які неможливо визначити спектральними методами. Застосування теорії Бейдера до аналізу розподілу електронної густини за даними експерименту дозволяє не тільки однозначно виявити слабкі взаємодії, а й отримати їх кількісні характеристики. Топологічний аналіз розподілу електронної густини підтверджує існування водневих зв'язків за участю гідразинної аміногрупи як акцептора протону в кристалах ДАТ і ДАМТ. З характеристик КТЗ за експериментальними даними були оцінені енергії цих водневих зв'язків за рівнянням Еспінози. Для водневого зв'язку C(5)-H...N(6)' в ДАТ енергія контакту дорівнює -1.16 ккал/моль, а для N(7)-H...N(6)' в ДАМТ – -2.38 ккал/моль.

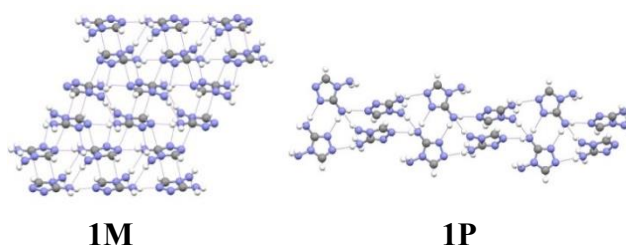


Рис. 5. Структура шару з найвищою енергією взаємодії та упаковка цих шарів у кристалі

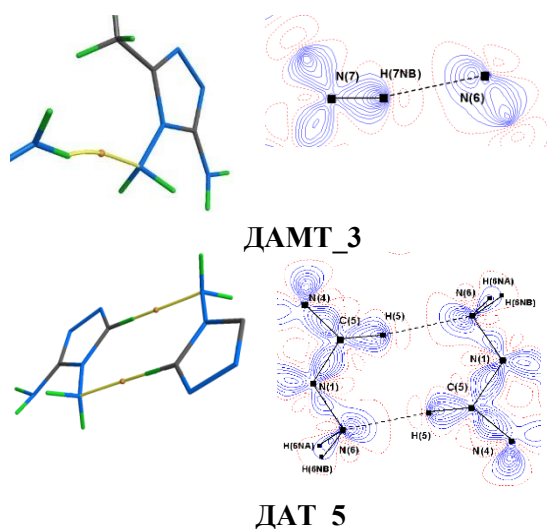


Рис. 6. Молекулярні графи, отримані з аналізу АІМ і карти деформаційної електронної густини для димерів ДАТ і ДАМТ

Спряжена аміногрупа N(7)H<sub>2</sub> утворює міжмолекулярний водневий зв'язок як акцептор протона, незважаючи на істотну участь неподіленої електронної пари її атому Нітрогену в спряженні з π-системою триазольного циклу, тільки в кристалі ДАТ. Донором протона в цьому зв'язку виступає аміногрупа гідразинного фрагмента, а енергія контакту за експериментальними даними дорівнює -1.79 ккал/моль. Слід зазначити, що всі ці водневі зв'язки слабкі. Найсильніший з них утворюється спряженою аміногрупою як донором та гідразинною аміногрупою, як акцептором протонів. Залучення неподіленої електронної пари атому Нітрогену, що виступає акцептором протона, у n-π спряження призводить до ослаблення зв'язку. Заміна N-H донорного фрагмента на C-H призводить до формування ще більш слабого водневого зв'язку.

Топологічний аналіз розподілу електронної густини за експериментальними даними підтверджує існування водневого зв'язку N(6)-H...N(3)' у кристалах ДАТ і ДАМТ (Рис. 7). Орієнтація донорного зв'язку N-H щодо середньої площини триазольного циклу (торсійний кут H(6A)...N(1)-C(2)-N(3)  $-93^\circ$  в ДАТ і  $134^\circ$  в ДАМТ), дозволяє припустити значний внесок  $\pi$ -системи гетероциклу у повну енергію водневого зв'язку, що узгоджується з картою ДЕГ (Рис. 7). Атом Гідрогену аміногрупи орієнтований між максимумами електронної густини, що відповідають НЕП атома Нітрогену і  $\pi$ -системі триазольного циклу. Таку взаємодію можна розглядати як водневий зв'язок змішаного типу N-H...N'/N-H... $\pi$ '.

У кристалах **1M** та **2** утворюються стекінг димери, але з різним типом розташування молекул: в **1M** молекули розташовані по типу «голова до хвосту», а в **2** – по типу «голова до голови» зі значним зсувом молекул, що зумовлює появу додаткових водневих зв'язків C-H...N і N-H...N (Рис. 8). Для стекінг димерів залишається відкритим питання оцінки енергії взаємодії.

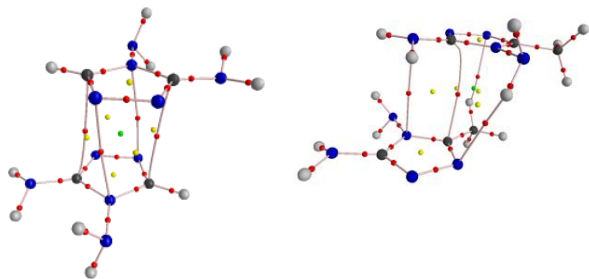


Рис. 8. Молекулярний граф стекінг димерів.

ккал/моль), відповідно. Характер цих взаємодій узгоджується з картами ДЕГ (Рис. 9). Основний внесок  $\pi$ -системи у водневий зв'язок C(8)-H...N(4)' зумовлює коротшу відстань H...N і більш сильне зв'язування за даними АІМ у порівнянні з характеристиками змішаного водневого зв'язку N(6)-H...N(4)'.

Таким чином, дослідження розподілу електронної густини за допомогою прецизійних експериментів однозначно підтвердило участь аміногруп у міжмолекулярному водневому

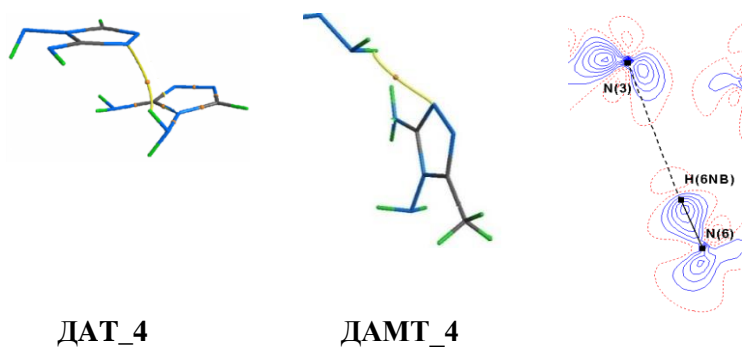


Рис. 7. Молекулярні графи для димерів ДАТ і ДАМТ, зв'язаних за допомогою N(6)-H...N(3)' водневого зв'язку, отримані з аналізу АІМ і карта деформаційної електронної густини для димера ДАТ\_4.

Стекінг димер у кристалах ДАМТ додатково стабілізований водневими зв'язками C(8)-H... N(4)' та N(6)-H...N(4)'. Орієнтація зв'язків C(8)-H та N(6)-H(6NA) відносно площини триазольного циклу (торсійні кути H(8C)...C(2)'-N(3)'-N(4)' і H(6NA)...C(2)'-N(3)'-N(4)'  $83^\circ$  й  $109^\circ$ , відповідно) і геометричні параметри дозволяють охарактеризувати їх як водневі зв'язки C-H... $\pi$ ' ( $E_{B3}=1.60$  ккал/моль) та змішаного типу N-H...N'/N-H... $\pi$ ' ( $E_{B3}=1.32$

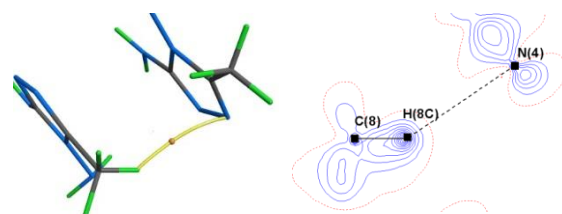


Рис. 9. Молекулярний граф, отриманий з аналізу АІМ і карта деформаційної електронної густини для димера ДАМТ\_5 в області водневого зв'язку C(8)-H...N(4)'.

зв'язуванні як акцепторів протона, навіть у випадку спряженої з  $\pi$ -системою аміногрупи. Детальний аналіз карт деформаційної електронної густини підтвердив участь НЕП циклічного атома Нітрогену та  $\pi$ -орбіталі ароматичного циклу у водневому зв'язку змішаного типу N-H...N'/N-H... $\pi$ '.

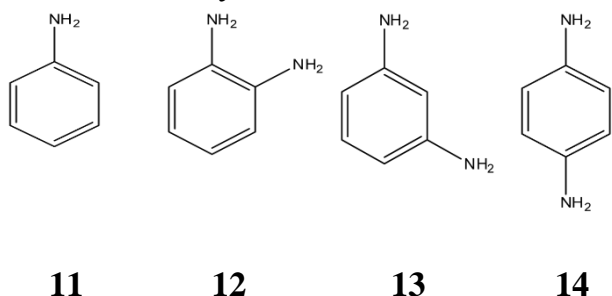


Рис. 10. Моно та діамінобензени.

спряженої з ароматичним циклом. У разі діамінобензенів, на відміну від діамінотріазолів, аміногрупи рівноцінні. Аналіз молекулярної будови сполук **11-14** показав, що у всіх випадках аміногрупи мають пірамідальну конфігурацію й приймають участь у водневому зв'язуванні як акцептори протона. Геометричні характеристики цих водневих зв'язків вказують на їх слабкість, а традиційний аналіз кристалічної будови не дозволяє виявити їх роль у формуванні кристалічної структури.

Застосування енергетичного підходу до аналізу кристалічної будови дозволило виділити чіткі закономірності між взаємним розташуванням амінозамісників в ароматичному циклі та роллю водневих зв'язків N-H...N' у формуванні кристалу. Віцинальне розташування аміногруп зумовлює формування центросиметричного димеру (Рис.11), як будівельного блоку кристалічної упаковки, молекули в якому зв'язані водневими зв'язками N-H...N'. Сусідні димери зв'язані між собою трохи слабшими водневими зв'язками N-H...N', N-H... $\pi$ ' та C-H...N'. Таким чином, один із зв'язків N-H...N', в якому аміногрупа виступає як акцептор протону, відіграє головну роль в кристалі, а другий

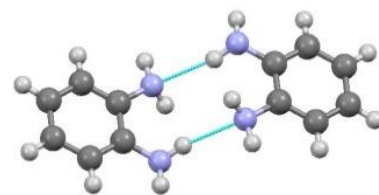


Рис. 11. Центросиметричний димер молекул **12**

приймає участь у формуванні первинного структурного мотиву, конкуруючи з N-H... $\pi$ ' та C-H...N'.

В кристалах *мета*-діамінобензену спостерігається конкуренція між водневими зв'язками N-H...N' та N-H... $\pi$ '. Це зумовлює присутність чотирьох молекул в асиметричній частині елементарної комірки та дуже складну кристалічну будову (Рис. 12). В кристалі утворюються рівноцінні структурні мотиви за рахунок водневих зв'язків N-H...N' або N-H... $\pi$ '.

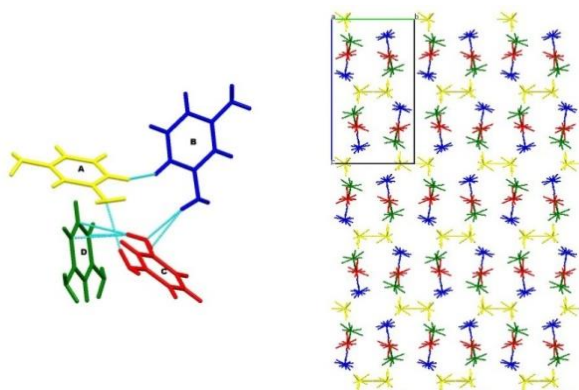


Рис. 12. Молекулярна і кристалічна структура **13**. Незалежні молекули виділені різними кольорами.

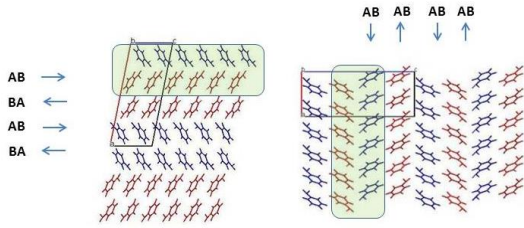
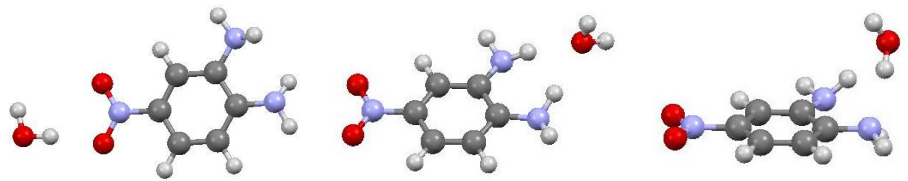


Рис. 13. Кристалічна будова моноклінної (зліва) та ромбічної (праворуч) модифікацій аніліну. Різні молекули (А і В), виявлені в асиметричній частини елементарної комірки, виділені різними кольорами.

Аміногрупа за своєю природою є електронодонорним замісником, тому введення в ароматичний цикл замісників першого роду майже не впливає на її характеристики, а поява замісників другого роду приводить до значного перерозподілу електронної густини. Квантово-хімічні розрахунки у вакуумі показали ці тенденції, але вони виявилися слабо вираженими. Моделювання загального поляризованого оточення у рамках моделі РСМ

підсилило вплив замісників другого роду на аміногрупу та показало, що найбільший ефект дає нітрогрупа у *пара*-положенні. Моделю-



вання впливу специфічних взаємодій на спряження у молекулі (Рис. 14), показало, що утворення водневих зв'язків між молекулою води та нітрогрупою як акцептором протона підсилює внутрішньомолекулярні взаємодії та сплющує аміногрупу. Такий самий ефект спостерігається за участю аміногрупи у міжмолекулярному водневому зв'язку як донора протона. А утворення водневого зв'язку з молекулою води, в якому аміногрупа виступає як акцептор, послаблює спряження її НЕП з ароматичним циклом. Таким чином, за

Рис. 14. Комплекси 2-аміно-4-нітроаніліну з водою

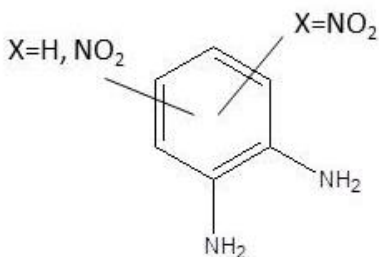


Рис. 15. Модельні молекули для дослідження впливу замісників

даними квантово-хімічних розрахунків можна стверджувати, що характеристики аміногруп у похідних амінобензенів залежать не стільки від природи та положення замісника, скільки від поляризованого впливу оточення та специфічних міжмолекулярних взаємодій. Тому модельними об'єктами для визначення впливу замісників стали кристалічні структури моно- та динітропохідних діамінобензенів (Рис. 15).

В залежності від положення електронодонорного замісника перерозподіл електронної густини в молекулі можна представити у вигляді двох типів суперпозицій резонансних структур (Рис. 16): внаслідок пуш-пульного ефекту (резонансні структури А) або внутрішньо-

В кристалах аніліну та *пара*-фенілендіаміну з максимально віддаленими аміногрупами роль водневих зв'язків N-H...N' виявилася мінімальною внаслідок того, що ці слабкі зв'язки відповідають за взаємодію між вторинними структурними мотивами. У випадку аніліну водневі зв'язки N-H...N' зумовлюють формування поліморфних модифікацій (Рис. 13).

Таким чином, взаємне розташування аміногруп в модельних молекулах амінобензенів зумовлює різну роль водневих зв'язків N-H...N' в організації кристалічної структури.

молекулярного водневого зв'язування (резонансні структури В). Аналіз молекулярної будови нітропохідних діамінобензенів показав значне сплющення аміногруп в *орто*- та *пара*-положеннях відносно нітрогрупи. Характеристики аміногрупи в *мета*-положенні залишаються майже незмінними.

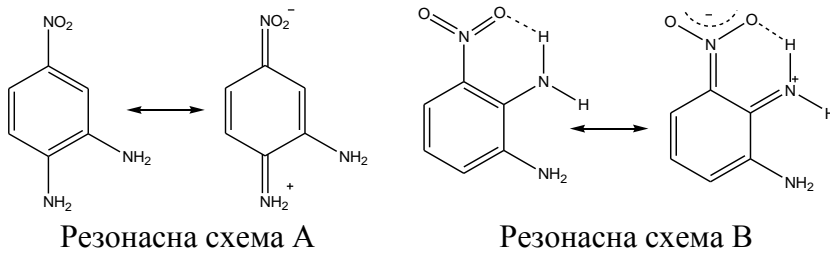


Рис. 16. Перерозподіл електронної густини у нітропохідних діамінобензену

Поява електроноакцепторного замісника не тільки підсилює спряження в молекулі, але й приводить до того, що найсильнішою з міжмолекулярних взаємодій у кристалі стає стекінг. У кристалах нітропохідних ді-

амінобензенів водневий зв'язок N-H...N' утворюється лише з *мета*-аміногрупою як акцептором протона і відіграє незначну роль, забезпечуючи взаємодію між вторинними структурними мотивами. У випадку присутності двох нітрогруп обидві аміногрупи приймають участь у внутрішньомолекулярних взаємодіях, що приводить до їх планарної конфігурації та майже унеможливорює прояв їх акцепторних властивостей.

## ВИСНОВКИ

Геометричні характеристики аміногруп у діамінопохідних ароматичних і гетероароматичних сполук залежать головним чином, від ступеню спряження між неподіленою парою Нітрогену та ароматичною  $\pi$ -системою, на що суттєво впливає природа циклічного атому, поляризує оточення, міжмолекулярні взаємодії, відносне розташування та природа замісників.

1. Природа циклічного атому, до якого приєднана аміногрупа, створює передумови для спряження між неподіленою парою атома Нітрогену та ароматичною системою. У разі приєднання аміногрупи до атома Нітрогену ароматичного циклу спряження є мінімальним, в той час як приєднання до атому Карбону забезпечує можливість значного посилення спряження.
2. Вплив поляризує оточення за рахунок неспецифічних взаємодій підсилює спряження у молекулах, сплющуючи аміногрупу та знижуючи її здатність бути акцептором протона у водневому зв'язуванні.
3. Амфифільна природа аміногрупи у формуванні водневих зв'язків створює підґрунтя для існування тонкого балансу впливу міжмолекулярних взаємодій на ступінь спряження та геометричні параметри амінозамісника. Утворення водневих зв'язків як донора протона сплющує аміногрупу і послаблює її акцепторні властивості, в той час як участь аміногрупи у водневому зв'язуванні як акцептора протона приводить до її пірамідалізації і ослаблення спряження з  $\pi$ -системою.
4. Прецизійні рентгеноструктурні експерименти доказали здібність аміногрупи, спряженої з ароматичним циклом, бути акцептором протону у водневому зв'язуванні. Проте оцінка енергії таких водневих зв'язків у рамках теорії Бейдера «Атоми у



молекулах», застосованої для аналізу розподілу електронної густини за експериментальними даними, показала, що вони набагато слабші порівняно з класичними міжмолекулярними водневими зв'язками.

5. Взаємне розташування аміногруп у діамінобензенах не впливає на характеристики аміногруп, що мають пірамідальну конфігурацію, незважаючи на можливість спряження з ароматичним циклом, проте суттєво впливає на роль водневих зв'язків N-H...N' в організації кристалічної структури. Віцинальне розташування аміногруп зумовлює максимальну роль водневих зв'язків N-H...N', що формують будівельний блок кристалу; в *мета*-діамінобензені водневі зв'язки N-H...N' конкурують з N-H...π' взаємодіями, приймаючи участь у формуванні первинного структурного мотиву; максимальна віддаленість аміногруп або присутність тільки одного амінозамісника у бензеновому кільці зумовлює мінімальну роль водневих зв'язків з аміногрупою як акцептором протона у формуванні кристала.
6. Електронодонорні замісники в ароматичному циклі не впливають на характеристики аміногруп. Електроноакцепторні замісники в *орто*- і *пара*-положенні зумовлюють утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку або можливість виникнення пуш-пульного ефекту, приводячи до сплюснення аміногрупи і ослаблення її акцепторних властивостей у водневому зв'язуванні. *Мета*-аміногрупа по відношенню до електроноакцепторного замісника майже не приймає участі у внутрішньомолекулярному перерозподілі електронної густини і може проявляти акцепторні властивості.
7. Моделювання системи піридин-вода та детальний аналіз карт деформаційної електронної густини дали можливість класифікувати водневий зв'язок змішаного типу X-H...N'/X-H...π', в якому акцептором протонів є одночасно і неподілена електронна пара Нітрогену, і π-система циклу.
8. Порівняння поліморфних модифікацій діамінотріазолу, аніліну та ортодіамінобензолу вказує на те, що саме слабкі водневі зв'язки, до яких відносяться зв'язки з аміногрупою як акцептором протону, зумовлюють утворення різних кристалічних структур однієї й тієї ж сполуки.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Novel type of mixed O-H...N/O-H...π hydrogen bonds: monohydrate of pyridine / O. V. Shishkin, I. S. Konovalova, L. Gorb, J. Leszczynski // Struct. Chem. – 2009. – V.20. – P. 37–41. *Здобувачем виконано квантово-хімічні розрахунки модельної системи піридин-вода; участь в обговоренні результатів; підготовка статті до друку.*
2. Analysis of the crystal structure of two polymorphic modifications of 3,4-diamino-1,2,4-triazole based on the energy of the intermolecular interactions / I. S. Konovalova, S. V. Shishkina, B. V. Paponov, O. V. Shishkin // CrystEngComm. – 2010. – V. 12. – P. 909–916. *Здобувачем здійснено рентгеноструктурний аналіз кристалів поліморфних модифікацій 3,4-діаміно-1,2,4-тріазолу та квантово-хімічні розрахунки; участь в обговоренні результатів; підготовка статті до друку.*

3. Intra- and Intermolecular Interactions in the Crystals of 3,4-Diamino-1,2,4-triazole and Its 5-Methyl Derivative. Experimental and Theoretical Investigations of Charge Density Distribution / I. S. Konovalova, Y. V. Nelyubina, K. A. Lyssenko, B. V. Paponov, O. V. Shishkin // J. Phys. Chem. – A 2011. – V.115. – P. 8550–8562. *Здобувачем здійснено прецизійний рентгеноструктурний аналіз кристалів 3,4-діаміно-1,2,4-триазолу та його 5-метил похідної та квантово-хімічні розрахунки функції розподілу електронної густини; участь в обговоренні результатів; підготовка статті до друку.*

4. Remarkably strong polarization of amidine fragment in the crystals of 1-imino-1H-isoindol-3-amine / O. V. Shishkin, I. S. Konovalova, R. I. Zubatyuk, G. V. Palamarchuk, S. V. Shishkina, A. V. Biitseva, I. V. Rudenko, V. A. Tkachuk, M. Yu. Kornilov, O. V. Hordiyenko, J. Leszczynski // Struct.Chem. – 2013. – V.24. – P. 1089–1097. *Здобувачем проведено квантово-хімічні розрахунки похідних аміно-іміно-ізоіндолу; участь у систематизації результатів та написанні статті.*

5. Acceptor properties of aminogroups in aminobenzene crystals: study from the energetic viewpoint / S. V. Shishkina, I. S. Konovalova, O. V. Shishkin, A. N. Boyko // CrystEngComm. – 2017. – V.19. – P. 6274–6288. *Здобувачем виконано аналіз молекулярної та кристалічної будови модельних молекул аніліна та діамінобензенів; квантово-хімічні розрахунки; участь в обговоренні результатів; підготовка статті до друку.*

6. Influence of substituents on the acceptor properties of the amino groups in the diaminobenzene analogues / S. V. Shishkina, I. S. Konovalova, O. V. Shishkin, A. N. Boyko // CrystEngComm. – 2017. – V.19. – P. 7162-7176. *Здобувачем виконано аналіз молекулярної та кристалічної будови модельних молекул нітро-похідних діамінобензенів; квантово-хімічні розрахунки; участь в обговоренні результатів; підготовка статті до друку.*

7. Crystal packing induced polarization of the electron density in aminoiminoisoindoles / I.S. Konovalova, R.I. Zubatyuk, S.V. Shishkina, O.V. Hordienko, M. Yu. Kornilov, O.V. Shishkin // 2<sup>nd</sup> International Symposium, 2-4 July 2007: abstr. – Kyiv, 2007, P. 81. *Здобувачем проведено аналіз молекулярної та кристалічної будови аміно-іміно-ізоіндолу та квантово-хімічні розрахунки; підготовлено постер.*

8. Konovalova I. S. Influence of weak intermolecular hydrogen bonds on polymorphism of 3,4-diamino-1,2,4-triazole / I. S. Konovalova, S.V.Shishkina, O.V.Shishkin // 4<sup>th</sup> International Chemistry Conference Toulouse-Kiev, 6-8 June 2007: book of abstracts. – Toulouse, 2007. – P. 67. *Здобувачем проведено аналіз кристалічної будови та міжмолекулярних взаємодій у кристалах поліморфних модифікацій 3,4-діаміно-1,2,4-триазолу та квантово-хімічні розрахунки; підготовлено постер.*

9. Коновалова И.С. Энергетическая оценка кристаллической упаковки 1,2-диамино-1,3,4-триазола / И.С. Коновалова // VI Всеукраинская конференция молодых ученых и студентов по актуальным вопросам химии, Харьков, 3-6 июня, 2008, Тезисы докладов, с.60. *Здобувачем виконана експериментальна та розрахункова частина роботи і підготовлена доповідь.*

10. Анализ кристаллической упаковки в полиморфных модификациях 1,2-диамино-1,3,4-триазола на основе расчетов энергии межмолекулярных взаимодействий. / И. С. Коновалова, С. В. Шишкина, Б. В. Папонов, О. В. Шишкин // У кн.: Конференция-школа

для молодых ученых «Дифракционные методы исследования вещества: от молекул к кристаллам и наноматериалам». Черноголовка, Российская Федерация, 30.06-03.07.2008. Тезисы докладов, с.23. *Здобувачем виконана експериментальна та розрахункова частина роботи; участь у обговоренні результатів та підготовці постеру.*

11. Amino groups as proton acceptors in hydrogen bonds in molecular complexes and crystals. Stable C-H...N(H<sub>2</sub>) hydrogen bonding in the crystal of 1,2-diamino-1,3,4-triazole / I.S.Konovalova, S.V.Shishkina, B.V.Paponov, O.V.Shishkin // У кн.: 1st International symposium “Supramolecular and nano-chemistry: toward applications”, 25-29.08.2008, Kharkiv, Ukraine, P. 2-13. *Здобувачем виконані прецизійні рентгеноструктурні експерименти 3,4-діаміно-1,2,4-триазолу; проведені квантово-хімічні розрахунки молекулярних комплексів; підготовлено постер.*

12. Experimental and Theoretical Study of Charge Density Distribution in 3,4-Diamino-1,2,4-Triazole / I.S.Konovalova, Yu.V.Nelyubina, K.A.Lyssenko, B.V.Paponov, O.V.Shishkin. // 3rd International Symposium “Methods and Applications of Computational Chemistry”, 28.06-02.07.2009, Odesa, Ukraine. Book of Abstracts, P.108. *Здобувачем виконані прецизійні рентгеноструктурні експерименти 3,4-діаміно-1,2,4-триазолу та квантово-хімічні розрахунки; підготовлено постер.*

13. Intra- and intermolecular interactions in the crystals of 3,4-diamino-1,2,4-triazole and its 5-methyl derivative. Experimental and theoretical investigation of charge density distribution / I.S.Konovalova, Yu.V.Nelyubina, K.A.Lyssenko, B.V.Paponov, O.V.Shishkin. // У кн.: Central European School on Physical Organic Chemistry. Weak Molecular Interactions. Przesieka, Poland, 08-12.06.2010. Book of Abstracts, P. 88-90. *Здобувачем виконані прецизійні рентгеноструктурні експерименти 3,4-діаміно-1,2,4-триазолу та його 5-метил похідного; проведені квантово-хімічні розрахунки розподілу електронної густини; підготовлено постер.*

14. Konovalova I. S. Aminogroup as proton acceptor in the crystal structure formation from energetic viewpoint / I.S.Konovalova, S.V. Shishkina, O.V.Shishkin // IXth International Conference in Chemistry Kiev-Toulouse, 4-9 June 2017: book of abstracts. – Kyiv, 2017. – P. 137. *Здобувачем виконана розрахункова частина роботи; участь у обговоренні результатів та підготовці постеру.*

## АНОТАЦІЯ

**Коновалова І. С. Особливості молекулярної та кристалічної будови діамінопохідних ароматичних та гетероароматичних сполук** – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія. Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Харків, 2018.

Експериментальними та квантово-хімічними методами проведено систематичне вивчення геометричних характеристик аміногруп, що є замісниками в ароматичному циклі, та факторів, що на них впливають.

Прецизійні рентгеноструктурні дослідження 3,4-діаміно-1,2,4-триазолу і його 5-метилільної похідної та аналіз розподілу електронної густини за даними квантової хімії показали, що геометричні характеристики аміногруп залежать від природи атома, з яким аміногрупа зв'язана, від ступеня спряження неподіленої електронної пари Нітрогену з  $\pi$ -системою ароматичного циклу, та від впливу полярного середовища, що підсилює спряження. Посилення спряження аміногрупи з ароматичною системою приводить до ослаблення її акцепторних властивостей у водневому зв'язуванні.

При детальному аналізі характеристик водневих зв'язків в модельній системі піридин-вода було охарактеризовано новий вид водневого зв'язку змішаного типу X-N...N'/X-N... $\pi$ ', в якому одночасно і неподілена електронна пара Нітрогену і  $\pi$ -система циклу є акцептором протонів.

Для модельних молекул моно- та діамінобензенів було виявлено, що роль водневих зв'язків N-H...N' у формуванні кристалічної структури залежить від кількості і взаємного розташування аміногруп в циклі (*орто*, *мета* або *пара*). Найбільшу роль водневий зв'язок N-H...N' має в кристалі *орто*-діамінобензена, утворюючи будівельний блок кристалічної упаковки і базовий структурний мотив. В кристалах *мета*-діамінобензена вплив N-H...N' водневого зв'язку на формування упаковки порівняний з впливом водневого зв'язку N-H... $\pi$ '. Наявність тільки однієї аміногрупи або двох аміногруп в максимально віддалених положеннях обумовлює дуже незначну роль водневих зв'язків N-H...N' в організації кристалів.

В кристалах нітрозаміщених похідних діамінобензенів було виявлено, що *пара*- або *орто*-положення аміногрупи відносно нітрогрупи зумовлює значне зменшення акцепторних властивостей аміногрупи внаслідок пуш-пульного ефекту або внутрішньомолекулярного водневого зв'язування. При цьому роль водневих зв'язків N-H...N' в організації кристалів стає зовсім незначною.

Аналіз міжмолекулярних взаємодій показав, що саме слабкі водневі зв'язки X-N...N', за участю аміногрупи як акцептора протонів, впливають на утворення поліморфних модифікацій діамінотриазолу, аніліну та *орто*-діамінобензолу.

**Ключові слова:** аміногрупа, акцептор протона, донор протона, 3,4-діаміно-1,2,4-триазол, діамінобензени,  $n \rightarrow \pi$  спряження, міжмолекулярні водневі зв'язки, стекінг взаємодія, кристалічна упаковка.

## АННОТАЦІЯ

**Коновалова И. С. Особенности молекулярного и кристаллического строения диаминопроизводных ароматических и гетероароматических соединений – На правах рукописи.**

Диссертация на соискание научной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия. Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, Харьков, 2018.

Экспериментальными и квантово-химическими методами проведено систематическое изучение геометрических характеристик аминогрупп и факторов, на них влияющих.

Результаты показали, что геометрические характеристики аминогрупп зависят от природы атома, с которым аминогруппа связана, от степени сопряжения неподеленной электронной пары азота с  $\pi$ -системой ароматического цикла, и от влияния полярного окружения, которое усиливает сопряжение.

При детальном анализе характеристик водородных связей в модельной системе пиридин-вода был обнаружен новый вид водородной связи смешанного типа X-H...N/X-H... $\pi$ .

Для модельных молекул моно и диаминобензолов было выявлено, что роль водородных связей N-H...N' в формировании кристаллической структуры зависит от количества и взаимного расположения аминогрупп в цикле (*орто*, *мета* или *пара*). Наибольшую роль водородная связь N-H...N' проявляет в кристалле *орто*-диаминобензола, образуя строительный блок кристаллической упаковки и базовый структурный мотив.

В кристаллах нитрозамещенных производных диаминобензолов было обнаружено, что пара или орто-положения аминогруппы относительно нитрогруппы приводит к значительному уменьшению акцепторных свойств аминогруппы в результате пуш-пульного эффекта или внутримолекулярной водородной связки. При этом роль водородных связей N-H...N' в организации кристаллов становится совсем незначительной.

Анализ межмолекулярных взаимодействий показал, что именно слабые водородные связи X-H...N', с участием аминогруппы в качестве акцептора протонов, влияют на образование полиморфных модификаций диаминотриазола, анилина и орто-диаминобензола.

**Ключевые слова:** аминогруппа, акцептор протона, 3,4-диамино-1,2,4-триазол, диаминобензолы,  $n \rightarrow \pi$  сопряжение, межмолекулярные водородные связи, стэкинг взаимодействие, кристаллическая упаковка.

## SUMMARY

**Konovalova I.S. Peculiarities of the molecular and crystal structure of diamino derivatives of aromatic and heteroaromatic compounds.** – Manuscript.

Thesis for a Candidate of Science degree in chemistry by speciality 02.00.03 – Organic Chemistry. V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 2018.

Experimental and quantum-chemical methods have systematically studied the geometric characteristics of amino groups and factors affecting them.

Results have shown that the geometric characteristics of amino groups depend on the nature of the atom with which the amino group is connected, from the degree of conjugation of the lone electron pair of nitrogen with the  $\pi$ -system of the aromatic cycle and from the influence of the polar environment, which amplifies the conjugation.

For model molecules of mono and diaminobenzenes, it was discovered that the role of hydrogen bonds N-H...N' in the formation of the crystalline structure depends on the number and relative position of the amino groups in the ring (*ortho*, *meta* or *para*). The hydrogen bond N-H...N' plays a major role in the *ortho*-diaminobenzene crystal, forming a building block of crystal packing and a basic structural motive.

In crystals of nitro substituted diaminobenzene derivatives, it has been found that the *para*- or *ortho*- positions of the amino group relative to the nitro group results in a significant decrease in the acceptor properties of the amino group as a result of the push-pull effect or intramolecular hydrogen bundle. At the same time, the role of the hydrogen bonds N-H...N' in the organization of crystals becomes quite insignificant.

An analysis of intermolecular interactions has shown that the weak hydrogen bonds X-H...N', with the participation of the amino group as an acceptor of proton, influence the formation of polymorphic modifications of diaminotriazole, aniline and *ortho*-diaminobenzene.

**Key words:** amino group, proton acceptor, 3,4-diamino-1,2,4-triazole, diaminobenzenes,  $n \rightarrow \pi$  conjugation, intermolecular hydrogen bonds, stacking interaction, crystal packing.