

## Водородносвязанные комплексы 2-аминопиримидин–парабензохинон в аргоновой матрице

А.М. Плохотниченко<sup>1</sup>, С.Г. Степаньян<sup>1</sup>, Л. Адамович<sup>2</sup>, В.А. Карачевцев<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина

<sup>2</sup>Химический факультет, Университет Аризоны, Тусон, Аризона, 85721, США  
E-mail : plokhotnichenko@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 17 мая 2005 г., после переработки 7 сентября 2005 г.

Методом ИК спектроскопии исследованы Н-связанные комплексы 2-аминопиримидина ( $\text{NH}_2\text{Pu}$ ) с парабензохиноном ( $\text{Qu}$ ) в низкотемпературной аргоновой матрице. В спектральном диапазоне  $400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  получены ИК спектры поглощения этих соединений в разной концентрационной пропорции при температуре 11 К. Определены молярные интегральные коэффициенты поглощения в полосах валентных колебаний свободной и Н-связанной  $\text{NH}_2$  группы. Выполнены квантово-механические расчеты ИК спектров молекул  $\text{NH}_2\text{Pu}$ ,  $\text{Qu}$  и их димеров. Сравнение экспериментальных и расчетных данных позволило сделать вывод, что димеры  $\text{NH}_2\text{Pu}\text{--}\text{Qu}$  в аргоновой матрице имеют плоскую структуру с двумя слабыми водородными связями  $\text{NH}\cdots\text{O}$  и  $\text{CH}\cdots\text{N}$ .

Методом ІЧ спектроскопії досліджено Н-зв'язані комплекси 2-амінопіримідину ( $\text{NH}_2\text{Pu}$ ) з парабензохіноном ( $\text{Qu}$ ) у низькотемпературній аргоновій матриці. У спектральному діапазоні  $400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  отримано ІЧ спектри поглинання цих сполук у різній концентраційній пропорції при температурі 11 К. Визначено молярні інтегральні коефіцієнти поглинання в смугах валентних коливань вільної та Н-зв'язаної  $\text{NH}_2$  групи. Виконано квантово-механічні розрахунки ІЧ спектрів молекул  $\text{NH}_2\text{Pu}$ ,  $\text{Qu}$  і їх димерів. Порівняння експериментальних та розрахункових даних дозволило зробити висновок, що димери  $\text{NH}_2\text{Pu}\text{--}\text{Qu}$  в аргоновій матриці мають плоску структуру із двома слабкими водневими зв'язками  $\text{NH}\cdots\text{O}$  і  $\text{CH}\cdots\text{N}$ .

PACS: 82.30.Ng

**Ключевые слова:** 2-аминопиримидин, парабензохинон, матричная изоляция, ИК спектры, водородная связь, димеры

### Введение

Водородносвязанные комплексы играют ключевую роль в физике, химии и биологии, поэтому их изучение на протяжении многих лет остается актуальной темой исследований [1–6]. Особое внимание привлекает межмолекулярное взаимодействие в водородносвязанных комплексах оснований нуклеиновых кислот, так как именно оно в значительной мере определяет передачу наследственной информации в живых организмах [6,7]. При этом интерес представляют не только взаимодействие между азо-

тистыми основаниями в уотсон-криковских парах, но и гораздо более широкий круг вопросов, например, образование «неправильных» пар [7], таутомерные переходы в Н-связанных комплексах [8,9]. Стоит отметить, что эти вопросы могут быть более эффективно изучены на модельных соединениях, а не на самих основаниях нуклеиновых кислот. Одним из таких соединений является 2-аминопиримидин ( $\text{NH}_2\text{Pu}$ ), молекула которого содержит только одну протондонорную  $\text{NH}_2$  группу (рис. 1), что упрощает анализ межмолекулярных комплексов. Поскольку в комплементарных парах азотистых осно-

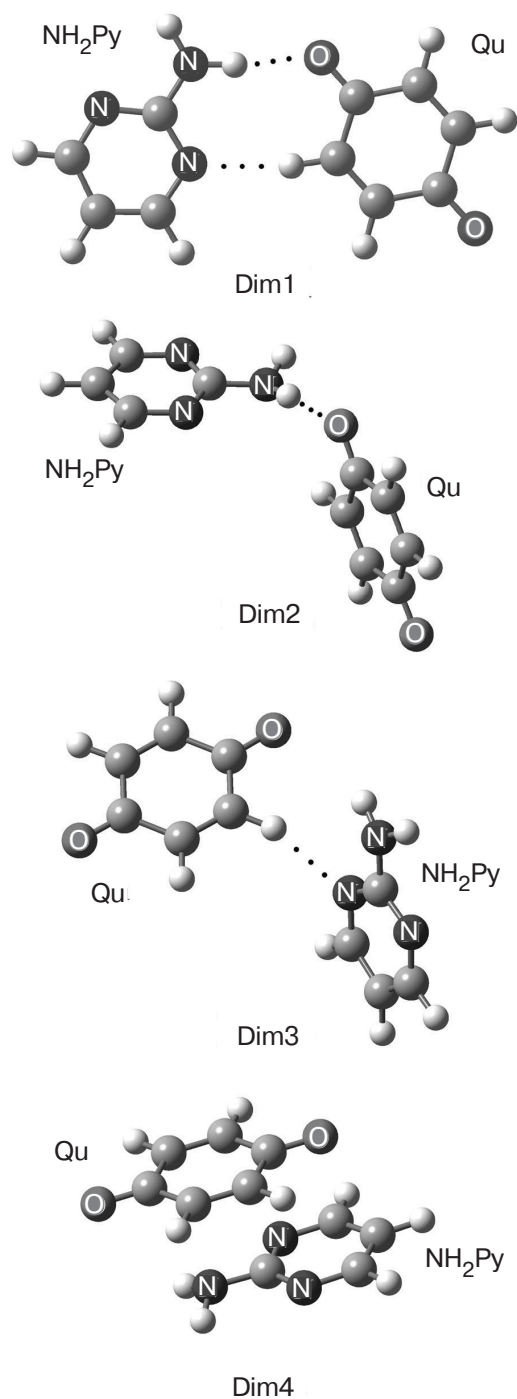


Рис. 1. Структура димеров 2-аминопиримидин–хинон.

ваний аминогруппы аденина и цитозина связаны водородной связью с кетонными кислородами гуанина и тимина (или урацила) [7], то для моделирования связи  $\text{NH}\cdots\text{O}$  в качестве акцептора водородных связей может быть применен парабензохинон (Qu), молекула которого не содержит других протонакцепторных групп, кроме двух атомов кислорода кетонного типа (рис. 1).

В настоящей работе для исследования структуры Н-связанных комплексов  $\text{NH}_2\text{Py}-\text{Qu}$  использовали низкотемпературный метод матричной изоляции в

сочетании с ИК спектроскопией поглощения. При образовании межмолекулярных комплексов наблюдаются изменения в ИК спектрах по сравнению с образцами, содержащими только мономеры. Однако для большинства спектральных полос эти изменения невелики. В этом случае метод матричной изоляции имеет важное достоинство, которое заключается в том, что полосы мономеров в ИК спектрах поглощения, как правило, довольно узкие (их полуширина обычно лежит в диапазоне от  $0,001\text{ см}^{-1}$  до нескольких  $\text{см}^{-1}$  [10–12]). Поэтому полосы поглощения молекулярных комплексов могут быть легко обнаружены, даже если они отстоят от полос мономеров всего на  $1\text{--}2\text{ см}^{-1}$ , хотя при этом возникает проблема влияния матрицы на структуру комплекса. Информация о структуре молекулярных комплексов может быть получена из сравнения экспериментальных ИК спектров со спектрами, рассчитанными теоретически для разных конфигураций комплексов. Такой подход применялся нами ранее для интерпретации ИК спектров комплексов со слабыми водородными связями типа  $\text{CH}\cdots\text{O}$  и  $\text{CH}\cdots\text{N}$  в аргоновой матрице [13–15], в том числе димеров хинона [15]. В этих работах было показано, что под влиянием матрицы комплексы с водородной связью становятся более энергетически выгодными по сравнению со стэкинг-комплексами с такой же энергией связи. В настоящей работе была поставлена задача определить спектральные характеристики основных полос, характерных для ИК спектров комплексов  $\text{NH}_2\text{Py}-\text{Qu}$ , а также выяснить, соответствует ли структура этих комплексов в аргоновой матрице структуре, рассчитанной теоретически без учета влияния окружения.

### Детали эксперимента

Образцы  $\text{NH}_2\text{Py}$  и Qu, а также двухкомпонентные образцы  $\text{NH}_2\text{Py}-\text{Qu}$  в матрицах аргона приготавливали в наливном гелиевом криостате [16] путем совместного осаждения газовых потоков аргона и исследуемых веществ на подложку (CsI), охлажденную до температуры  $15\text{--}16\text{ К}$ . Все вещества перед загрузкой в ячейку Кнудсена очищались перекристаллизацией из газовой фазы. Кроме того, непосредственно перед приготовлением образца из вещества, находящегося в ячейке Кнудсена, испарялись легколетучие примеси. Скорость осаждения исследуемого вещества регулировали температурой его испарения из ячейки Кнудсена. Скорости осаждения всех компонент образца измеряли кварцевыми микровесами, которые имели ту же температуру, что и держатель образцов. Это позволяло готовить образцы с заданным матричным отношением с точностью до 10%. Абсолютные количества веществ в

образце определяли по скорости осаждения и времени приготовления образца (с 10% точностью).

Комплексы  $\text{NH}_2\text{Pu}-\text{Qu}$  матрице получали путем совместного осаждения аргона и компонентов  $\text{NH}_2\text{Pu}$  и  $\text{Qu}$  из трех различных молекулярных потоков. При матричном отношении  $M < 1000$  (количество атомов матрицы на одну молекулу исследуемого вещества) в образце, кроме изолированных молекул, образуются также молекулярные комплексы различного состава и размеров. В работах [17,18] показано, что при  $M = 500-200$  молекулярные комплексы состоят в основном из двух-трех молекул. Эти комплексы образуются, когда две или более молекул случайно фиксируются в матрице в непосредственной близости друг к другу. В образце, содержащем молекулы двух типов (А и В), составы кластеров, состоящих из  $N$  молекул, будут распределяться, как коэффициенты бинома:

$$(n_a A + n_b B)^N, \quad (1)$$

где  $n_a$  и  $n_b$  – относительные количества молекул А и В.

Так, при равных количествах А и В компонентов, доли димеров в образце будут распределяться следующим образом:

$$(0,5A + 0,5B)^2 = 0,25AA + 0,5AB + 0,25BB.$$

При этом доля гетерокомплексов АВ будет максимальной и составит половину всех димеров. Однако при этом в образце будет присутствовать значительное количество димеров АА и ВВ, что затрудняет обнаружение АВ комплексов, поскольку они часто имеют такие же спектральные особенности, как и комплексы АА или ВВ. Чтобы избежать этого, при исследовании гетерокомплексов приготавливали образцы с соотношением компонентов  $\text{NH}_2\text{Pu}:\text{Qu}:\text{Ar} = 1:4:1000$  и  $4:1:1000$ . Так как матричное отношение для компонента, содержащегося в меньшем количестве, составляло  $M = 1000$ , то димеры этого компонента практически отсутствовали. Это позволило наблюдать спектральные проявления комплексов  $\text{NH}_2\text{Pu}-\text{Qu}$  в спектральных областях, занятых полосами димеров,  $\text{NH}_2\text{Pu}-\text{NH}_2\text{Pu}$  – в первом случае и  $\text{Qu}-\text{Qu}$  во втором.

Спектры ИК поглощения регистрировались с помощью двухлучевого спектрофотометра Spex IR-75 с разрешением  $1 \text{ см}^{-1}$  в диапазоне  $1800-400 \text{ см}^{-1}$  и  $3 \text{ см}^{-1}$  в диапазоне  $3800-2800 \text{ см}^{-1}$ . При записи спектров температура образцов поддерживалась на уровне  $10-12 \text{ К}$ .

### Квантово-механические расчеты

Структуру мономеров  $\text{NH}_2\text{Pu}$  и  $\text{Qu}$ , а также их плоского межмолекулярного комплекса (Dim1),

включающего две Н-связи, рассчитывали с помощью квантово-механического метода DFT с использованием комбинированного функционала B3LYP [19–21] и стандартного базисного набора aug-cc-pVDZ. Дополнительно были проведены расчеты структуры двух гетеродимеров (Dim2 и Dim3), каждый из которых включал только одну межмолекулярную Н-связь:  $\text{NH}\cdots\text{O}$  и  $\text{CH}\cdots\text{N}$  соответственно. В этих расчетах фиксировалось перпендикулярное расположение шестичленных циклов мономеров, чтобы свети к минимуму взаимодействие частей молекул, не участвующих в образовании водородной связи.

Энергию межмолекулярных взаимодействий рассчитывали как разницу энергии димера и суммы энергий мономеров с учетом изменения энергии нормальных колебаний (ZPVE, zero-point vibration energy correction) и ошибки суперпозиции базисных наборов (BSSE, basis set superposition energy correction). Учет BSSE проводили с помощью метода противовесов (counterpoise correction) [22]. Энергии межмолекулярных взаимодействий рассчитывали с помощью методов DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ, MP2/aug-cc-pVDZ и MP4(SDQ)/aug-cc-pVDZ для геометрий, оптимизированных с использованием метода DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Расчеты частот и интенсивностей нормальных колебаний  $\text{NH}_2\text{Pu}$  и  $\text{Qu}$  проводили в гармоническом приближении, а также, с целью более точного отнесения экспериментальных ИК спектров, с учетом ангармонических поправок [23–30]. Расчеты колебательных спектров трех гетеродимеров были сделаны только в гармоническом приближении. Для Dim2 и Dim3 расчеты частот колебаний предсказали по одной мнимой частоте, что связано с фиксацией одной из внутренних координат при определении геометрии этих димеров.

Проведены расчеты геометрии димера с двумя водородными связями (Dim1) и стэкинг-димера (Dim4) с использованием метода MP2/aug-cc-pVDZ. Эти расчеты проводили двумя способами. Первоначально была выполнена обычная оптимизация геометрии, после чего проведен учет BSSE. После этого рассчитана геометрия Dim1 и Dim4 с учетом BSSE непосредственно в процессе оптимизации. Это необходимо для уменьшения влияния BSSE на геометрию димеров, которая может быть существенной особенно для стэкинг-димера Dim4. В обоих случаях после оптимизации геометрии проводили расчеты энергий с использованием метода MP4(SDQ)/aug-cc-pVDZ.

Структура рассчитанных димеров приведена на рис. 1. Полученные энергии межмолекулярных взаимодействий в четырех димерах 2-аминопиримидина и хинона суммированы в табл. 1. Все расчеты выполнены с помощью пакета программ Gaussian 03 [30].

Таблица 1. Энергии межмолекулярных взаимодействий (кДж/моль) димеров 2-аминопиримидина и хинона, рассчитанные методами DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ, MP2/aug-cc-pVDZ и MP4(SDQ)/aug-cc-pVDZ с различными способами учета ошибки суперпозиции базисных наборов (BSSE) для геометрий, оптимизированных с использованием методов DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ и MP2/aug-cc-pVDZ. Величины, приведенные в скобках, получены без учета ZPVE.

Метод расчета*	Dim1	Dim2	Dim3	Dim4
B3LYP**	- 17,3	- 8,4	- 5,0	-
MP2/B3LYP**	- 23,1	- 15,5	- 11,1	-
MP4(SDQ)/B3LYP**	- 20,2	- 13,3	- 9,4	-
MP2**	- 22,2 (- 27,3)	-	-	- 29,7 (- 32,5)
MP4(SDQ)/MP2**	- 18,9 (- 24,0)	-	-	- 3,2 (- 6,0)
MP2***	- 22,7 (- 27,9)	-	-	- 32,5 (- 35,3)
MP4(SDQ)/MP2***	- 20,0 (- 25,1)	-	-	- 13,0 (- 15,8)

Примечание: \* — метод 1/метод 2 — энергия рассчитана методом 1 для геометрии, полученной методом 2; \*\* — учет BSSE произведен после оптимизации геометрии; \*\*\* — учет BSSE в процессе оптимизации геометрии.

### Результаты и обсуждение

Изучены ИК спектры поглощения NH<sub>2</sub>Pу в матрице аргона при соотношении  $M = 1:1000$ . Частоты и интегральные интенсивности полос поглощения в спектре приведены в табл. 2. В этой же таблице показаны рассчитанные значения этих спектральных параметров как в гармоническом приближении, так и частоты с учетом ангармонизма. Отметим хорошее соответствие между экспериментальными спектрами и расчетными. В результате сопоставления расчетных и экспериментальных значений наблюдаемые в спектре полосы отнесены к определенному типу колебаний. Получены спектры NH<sub>2</sub>Pу при  $M = 1:250$ , необходимые для сравнения со спектрами образца, содержащего NH<sub>2</sub>Pу, Qu и Ar в соотношении 4:1:1000.

Аналогичная процедура была применена к Qu при том же соотношении вещество — матрица. Результаты этих исследований приведены в табл. 3. Для этого соединения также отмечается хорошее соответствие экспериментальных и рассчитанных значений. В области валентных колебаний СН (3100–3000 см<sup>-1</sup>) как для Qu, так и для NH<sub>2</sub>Pу наблюдаются слабые полосы, количество которых превосходит предсказанное теорией. Точное измерение интенсивностей и отнесение этих полос затруднительны, поэтому в таблицах они не приведены. Как видно из данных табл. 2 и 3, полосы всех остальных колебаний, которые по расчетам должны быть активны в ИК спектре поглощения Qu и NH<sub>2</sub>Pу, наблюдаются в эксперименте. Некоторые из экспериментальных полос расщеплены. В этих случаях несколько полос отнесены к одному колебанию и для них приводится суммарная интенсивность.

Спектр образца NH<sub>2</sub>Pу:Qu:Ar при соотношении компонент 1:4:1000 в области валентных колебаний

протонов (3200–3600 см<sup>-1</sup>) показан на рис. 2. В спектре, кроме полос мономеров NH<sub>2</sub>Pу ( $\nu_s = 3450$  и  $\nu_a = 3568$  см<sup>-1</sup>, табл. 2) и Qu ( $\nu = 3320$  см<sup>-1</sup> и  $\nu = 3280$  см<sup>-1</sup>), содержатся две новые полосы  $\nu_h = 3382$  см<sup>-1</sup> и  $\nu_f = 3544$  см<sup>-1</sup>, которые появляются в спектральных областях, характерных для водородно-связанной NH<sub>2</sub> группы. При суммарном матричном отношении  $M = \text{Ar}:(\text{NH}_2\text{Pу} + \text{Qu}) = 1:200$  молекулярные комплексы представлены в основном димерами [17,18], причем количество димеров NH<sub>2</sub>Pу–NH<sub>2</sub>Pу пренебрежимо мало ввиду малости концентрации NH<sub>2</sub>Pу, а комплексы Qu–Qu не имеют проявлений в данной области спектра [15]. Поэтому полосы на частотах  $\nu_h$  и  $\nu_f$  можно отнести к

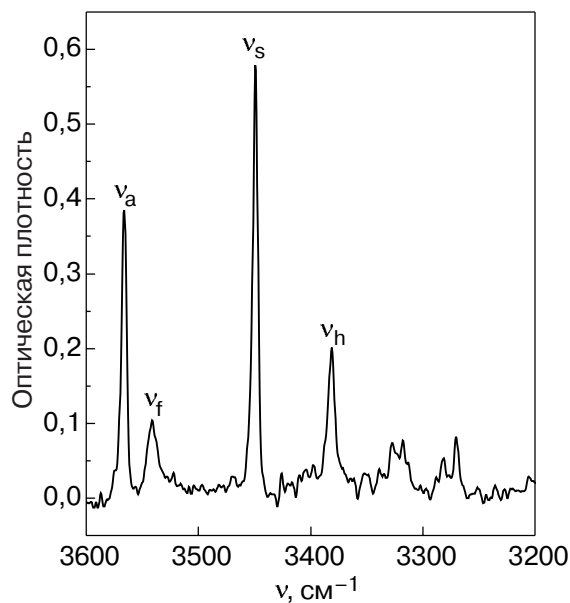


Рис. 2. ИК спектр образца NH<sub>2</sub>Pу:Qu в аргоновой матрице с соотношением компонентов 1:4:1000 в области валентных колебаний протонов. Температура образца  $T = 11$  К.

Таблица 2. Частоты ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и интегральные интенсивности ( $I$ ,  $\text{км}^2/\text{моль}$ ) полос поглощения в ИК спектре  $\text{NH}_2\text{Pu}$  в матрице аргона при соотношении  $M = 1:1000$ , их рассчитанные значения как в гармоническом приближении ( $\nu_{\text{harm}}$ ,  $I_{\text{harm}}$ ), так и частоты с учетом ангармонизма ( $\nu_{\text{anh}}$ ).

Экспериментальные данные		Расчетные значения			
$\nu$	$I$	$\nu_{\text{harm}}$	$\nu_{\text{anh}}$	$I_{\text{harm}}$	Тип колебания *
3568	28	3741	3602	54	$\text{NH}_2$ вал. ассим.
3450	42	3603	3476	78	$\text{NH}_2$ вал. сим.
		3218	3092	8	СН вал.
		3156	3012	24	СН вал.
		3154	3013	16	СН вал.
1606					
1599	245	1643	1601	550	вал. кольца + деф. $\text{NH}_2$
1596 пл.					
1586 пл.					
1584	12	1614	1578	25	вал. кольца + деф. $\text{NH}_2$
1580 пл.					
1564	43	1599	1554	110	вал. кольца
1465 **	40				
1448 **	105	1477	1442	230	вал. кольца + деф. СН + деф. $\text{NH}_2$
1426	2	1469	1438	0,5	вал. кольца + деф. СН
1353	2,5	1377	1356	2	вал. кольца + деф. СН
1315	2,5	1323	1292	2	деф. СН
1217	10	1275	1245	19	вал. кольца
		1130	1106	2	деф. СН + деф. $\text{NH}_2$
—		1091	1077	0,4	вал. кольца + деф. СН
977	0,7	1027	973	2	деф. $\text{NH}_2$
—		1002	979	0	непл. СН
990	1,5	999	982	4	деф. кольца + деф. СН
952	1	992	964	0,8	непл. СН
870	3	887	875	2	деф. кольца + деф. $\text{NH}_2$
803	15	820	806	22	непл. кольца + непл. СН
784	15	790	766	24	непл. кольца
641	8	649	643	6	деф. кольца
592	5	596	591	0,3	деф. кольца
545	2	533	535	3	непл. кольца + непл. СН
517	67	524	518	2	непл. $\text{NH}_2$
		416	408	0,4	непл. кольца
405	9	404	404	15	деф. С- $\text{NH}_2$
		243	232	248	непл. $\text{NH}_2$
		179	118	1,7	непл. кольца

Примечание: \* — при описании типов колебаний использованы следующие сокращения: вал. — валентные; деф. — плоские деформационные; непл. — неплоские деформационные; \*\* — вместо одной полосы, предсказанной теорией ( $\nu_{\text{anh}} = 1442 \text{ см}^{-1}$ ), наблюдаются две полосы со сравнимыми интенсивностями. Разность частот этих двух полос ( $17 \text{ см}^{-1}$ ) значительно превышает типичные величины «матричного расщепления», которое в этом спектральном диапазоне обычно не превосходит  $2-3 \text{ см}^{-1}$ . Мы предполагаем, что появление второй полосы вызвано ферми-резонансом и относим обе полосы к одному молекулярному колебанию.



Таблица 3. Частоты ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и интегральные интенсивности ( $I$ ,  $\text{км}^2/\text{моль}$ ) полос поглощения в ИК спектре молекулы Qu в матрице аргона при соотношении  $M = 1:1000$ , их рассчитанные значения как в гармоническом приближении ( $\nu_{\text{harm}}$ ,  $I_{\text{harm}}$ ), так и рассчитанные частоты с учетом ангармонизма ( $\nu_{\text{anh}}$ ).

Экспериментальные данные		Расчетные значения			
$\nu$	$I$	$\nu_{\text{harm}}$	$\nu_{\text{anh}}$	$I_{\text{harm}}$	Тип колебания*
		3203	3055	0	вал. СН
		3185	3054	4	вал. СН
		3184	3053	0	вал. СН
		3201	3052	2	вал. СН
		1723	1697	0	вал. кольца + вал. C=O + деф. СН
1682					
1672	140	1718	1688	440	вал. кольца + вал. C=O
1670 пл.					
		1673	1632	0	вал. кольца + вал. C=O + деф. СН
1658	50	1645	1612	20	вал. кольца + вал. C=O + деф. СН
		1388	1401	0	вал. кольца + деф. СН
1357	3	1366	1363	6	деф. СН
1301	30	1316	1285	74	вал. кольца + деф. СН
		1231	1211	0	вал. кольца + деф. СН
		1156	1143	0	деф. СН
1066	16	1079	1064	39	деф. СН
		1015	977	0	непл. СН
		1024	975	0	непл. СН
943	9	937	945	16	деф. кольца + деф. СН
886	44	914	879	73	непл. СН
		822	787	0	непл. СН
		775	762	0	вал. кольца
		760	729	0	непл. кольца + непл. СН
		753	754	1	вал. кольца + деф. кольца
		600	594	0	вал. кольца + деф. C=O
		515	502	5	непл. кольца + непл. СН
		453	457	0	деф. кольца + деф. C=O + деф. СН
		451	442	0	деф. кольца
408	20	411	408	24	вал. кольца + деф. C=O
		342	327	0	непл. кольца
		237	225	0	непл. кольца
		94	90	15	непл. кольца

валентным колебаниям связанного и свободного протонов  $\text{NH}_2$  группы, образующей водородную связь  $\text{NH}\cdots\text{O}$  в димерах  $\text{NH}_2\text{Pu}-\text{Qu}$ . В этих димерах возможно также образование второй водородной связи  $\text{CH}\cdots\text{N}$ . Хотя такая связь обычно является очень слабой, тем не менее, она может сделать плоский комплекс (Dim1 на рис. 1) наиболее энергетически выгодным. С другой стороны, кристалли-

ческая структура матрицы может сделать наиболее выгодной конфигурацию только с одной связью  $\text{NH}\cdots\text{O}$ . Кроме того, матрица может зафиксировать несколько различных конфигураций димеров, отличающихся углами поворота одной молекулы относительно другой вокруг водородной связи  $\text{NH}\cdots\text{O}$ . Одна из таких структур показана на рис. 1 как Dim2. Все эти структуры могут иметь похожие спек-

тральные проявления в области валентных NH колебаний, однако связи  $\text{CH}\cdots\text{N}$  они не имеют. Наличие или отсутствие этой связи должно проявиться в других областях спектра.

Кроме комплексов с водородной связью  $\text{NH}\cdots\text{O}$ , в матрице могут содержаться также комплексы, связанные более слабыми силами Ван дер Ваальса или одной водородной связью  $\text{CH}\cdots\text{N}$ . При расчете энергии комплекса с одной связью  $\text{CH}\cdots\text{N}$  (Dim3 на рис. 1) рассчитывали также его ИК спектр, благодаря этому проведено его сравнение с данными эксперимента и с результатами расчетов ИК спектров комплексов Dim1 и Dim2. Согласно расчетам, большинство полос Dim3 должны иметь либо очень малую интенсивность, либо практически совпадать с полосами комплексов Dim1 или Dim2, что затрудняет их обнаружение.

Еще один тип комплексов, который может образовываться в матрице – стэкинг-димер (Dim4), стабилизированный за счет дисперсионного взаимодействия  $\pi$ -систем мономеров. Так как метод DFT не способен эффективно учитывать этот тип взаимодействий, то для расчета структуры стэкинг-комплекса мы использовали метод MP2/aug-cc-pVDZ. Для корректного сравнения проведен дополнительный расчет комплекса Dim1 с помощью этого же метода. Найденная структура Dim4 представлена на рис. 1. Энергии образования Dim1 и Dim4, рассчитанные методом MP2/aug-cc-pVDZ, составляют  $-38,2$  и  $-63,8$  кДж/моль. Учет BSSE уменьшает энергии образования до  $-27,3$  и  $-32,5$  кДж/моль для Dim1 и Dim4. Следует отметить значительную величину BSSE для Dim4 около 50% от первоначальной энергии образования. Как видно, метод MP2/aug-cc-pVDZ предсказывает энергетическую предпочтительность Dim4 по сравнению с Dim1. Однако энергии образования, рассчитанные для полученных геометрий с помощью более точного метода MP4(SDQ)/aug-cc-pVDZ и с учетом BSSE, демонстрируют энергетическую предпочтительность плоского водородносвязанного комплекса Dim1. Значения энергий образования составляют  $-24$  кДж/моль для Dim1 и  $-6$  кДж/моль для Dim4. Можно предположить, что существенное снижение MP4 энергии образования, предсказанное для стэкинг-димера, может быть связано с игнорированием в процессе оптимизации BSSE, которая, как уже отмечалось, является весьма существенной для этого комплекса. Оптимизация стэкинг-комплексов без учета BSSE приводит к занижению межплоскостного расстояния и может оказывать существенное влияние на итоговые значения энергий образования, полученные с учетом BSSE.

Для проверки этого предположения мы реоптимизировали геометрию комплексов Dim1 и Dim4 с помощью метода MP2/aug-cc-pVDZ и с учетом BSSE в процессе оптимизации. После этого были проведены расчеты энергий этих комплексов с помощью метода MP4(SDQ)/aug-cc-pVDZ. Для плоского комплекса Dim1 энергии образования изменились незначительно и составили  $-27,9$  и  $-25,1$  кДж/моль для методов MP2 и MP4 соответственно. В то же самое время изменение процедуры оптимизации привело к существенному изменению энергии образования Dim4, особенно в случае метода MP4 (от  $-6,0$  до  $-15,8$  кДж/моль). Полученные данные показывают, что метод MP2 существенно завышает стабильность стэкинг-комплексов по сравнению с водородносвязанными. Поэтому использование более точных, чем MP2 методов учета электронной корреляции, а также учет BSSE в процессе оптимизации являются необходимыми условиями для корректного предсказания энергий образования и геометрии стэкинг-комплексов.

Рассчитанные в настоящей работе энергии связи относятся к изолированным комплексам из двух молекул. Для правильной оценки их относительной стабильности в матрице нужно эти энергии сравнивать с энергией взаимодействия образующих комплекс молекул с атомами матрицы. Как показывают расчеты, энергия связи в димерах пиримидина, хинона, а также в комплексах пиримидин – хинон [13–15] близка к энергии взаимодействия хинона с атомом аргона, которая составляет  $6\text{--}8$  кДж/моль. Поэтому образование слабосвязанных комплексов типа Dim3 или других, не содержащих связи  $\text{NH}\cdots\text{O}$ , дает очень небольшой энергетический эффект, и такие кластеры легко переходят в комплексы, содержащие более сильную водородную связь, в данном случае  $\text{NH}\cdots\text{O}$ . Возможные механизмы этих процессов рассмотрены в работах [17,18]. В случае стэкинг-комплексов возможно даже увеличение энергии системы за счет уменьшения числа связей примесь–Ag, так как эти связи являются более сильными, чем Ag–Ag [15].

Анализ интенсивностей полос мономеров и комплексов в матричных спектрах также показывает, что в образцах, подвергнутых отжигу при температуре 30 К, содержатся практически только комплексы, имеющие связь  $\text{NH}\cdots\text{O}$ . Учитывая эти обстоятельства, мы не рассматриваем возможность присутствия в образце заметных количеств стэкинг-комплексов или комплексов только с одной связью  $\text{CH}\cdots\text{N}$ .

Для определения структуры комплексов проведено сравнение спектрального положения соответствующих им полос с расчетными ИК спектрами двух

различных структур димеров: Dim1 — плоская структура с двумя водородными связями; Dim2 — димер с перпендикулярным положением плоскостей колец мономеров (рис. 1). Расчетная структура Dim1 получена при полной оптимизации геометрии комплекса, при расчете структуры Dim2 фиксировался угол между плоскостями, в которых лежат кольца мономеров, а все остальные геометрические параметры оптимизировались. В таблице 4 представлены результаты этих расчетов только для тех спектральных полос комплексов, которые были обнаружены в эксперименте, а также частоты наблюдавшихся в эксперименте полос комплексов и их сдвиги относительно ближайших полос мономеров. Следует отметить, что большинство спектральных полос комплексов имеют очень слабую интенсивность. С достоверностью нам удалось наблюдать пять полос в четырех узких спектральных диапазонах. Эти полосы в табл. 4 и на рис. 3 и 4 обозначены символами C1–C5. Почти все колебания димеров представляют собой искаженные колебания мономеров, образующих комплекс, поэтому в таблице полосы комплексов указаны в тех же строках, что и аналогичные колебания NH<sub>2</sub>Pu или Qu. Исключения составляют только два колебания с  $\nu = 1306$  и

1310 см<sup>-1</sup> (полосы C3, C4), в которых внутримолекулярные колебания Qu с  $\nu = 1301$  см<sup>-1</sup> и NH<sub>2</sub>Pu с  $\nu = 1315$  см<sup>-1</sup> сильно смешиваются как в димере Dim1, так и в Dim2. В таблице 4 оба эти колебания отнесены к полосе Qu с  $\nu = 1301$  см<sup>-1</sup>. Полоса комплексов с  $\nu = 1661$  см<sup>-1</sup> (C1) представлена в таблице дважды, так как она может быть результатом сдвига полосы Qu с  $\nu = 1658$  либо 1672 см<sup>-1</sup>. Однако для полосы с частотой  $\nu = 1658$  см<sup>-1</sup> расчет предсказывает либо нулевой, либо небольшой отрицательный сдвиг, что плохо согласуется с наблюдаемым в спектрах сдвигом  $\Delta\nu = +3$  см<sup>-1</sup>. Поэтому мы считаем, что полоса C1 появилась в результате смещения ( $\Delta\nu = -9$  см<sup>-1</sup>) полосы Qu с  $\nu = 1672$  см<sup>-1</sup>. Таким образом, четыре из этих пяти полос (C1, C2, C3, C5) убедительно свидетельствуют о наличии в образце комплексов Dim1. Остальные полосы в диапазоне частот 1700–400 см<sup>-1</sup> не противоречат этому отнесению, но и не позволяют полностью исключить присутствия комплексов со структурой Dim2 или ей подобной. Тем не менее расчет предсказывает разные значения частот для полосы  $\nu_h$  в комплексах Dim1 и Dim2. В эксперименте наблюдается только одна полоса, а ее малая ширина (6 см<sup>-1</sup> на половине высоты) говорит о высокой однородности комплек-

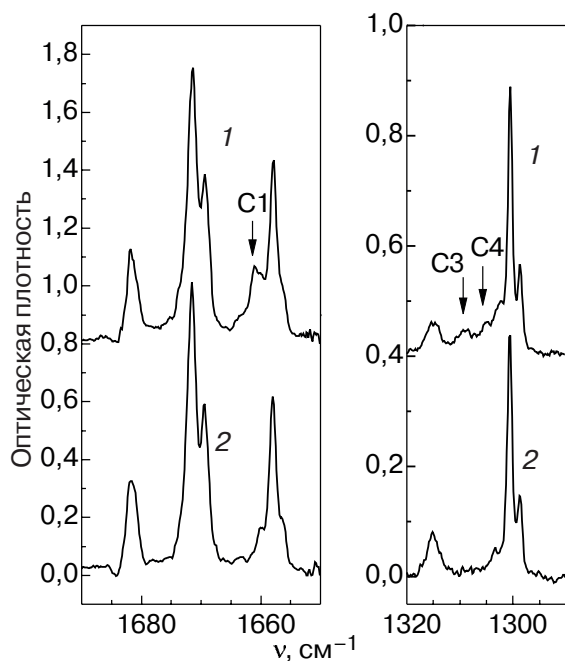


Рис. 3. ИК спектр образца NH<sub>2</sub>Pu:Qu в аргоновой матрице с соотношением компонентов 1:4:1000 в области полос Qu с  $\nu = 1672$  и 1301 см<sup>-1</sup> (1) и спектр, полученный суммированием матричных спектров NH<sub>2</sub>Pu 1:1000 и Qu 1:250, в количествах, соответствующих их содержанию в смешанном образце (2). Температура образца  $T = 11$  К. Стрелками отмечены полосы комплексов.

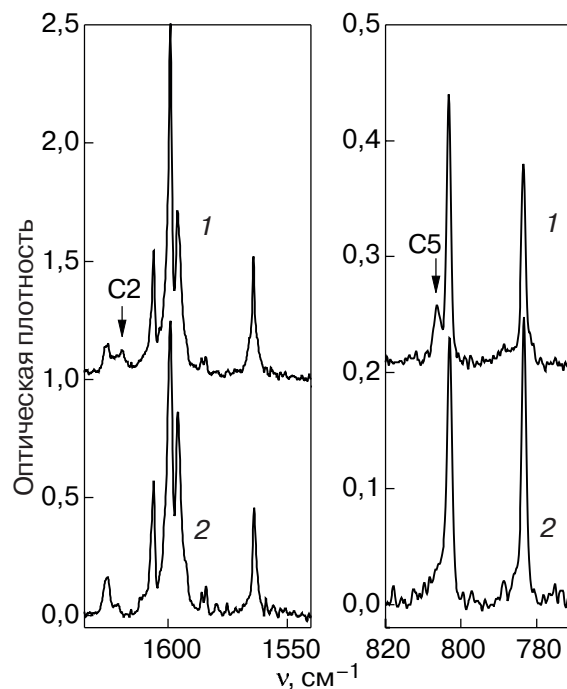


Рис. 4. ИК спектр образца NH<sub>2</sub>Pu:Qu в аргоновой матрице с соотношением компонентов 4:1:1000 в области полос NH<sub>2</sub>Pu с  $\nu = 1599$  и 803 см<sup>-1</sup> (1) и спектр, полученный суммированием матричных спектров NH<sub>2</sub>Pu 1:250 и хинона 1:1000, в количествах, соответствующих их содержанию в смешанном образце (2). Температура образца  $T = 11$  К. Стрелками отмечены полосы комплексов.



Таблица 4. Частоты ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) полос комплексов  $\text{NH}_2\text{Py}-\text{Qu}$  и полос мономеров  $\text{NH}_2\text{Py}$  и  $\text{Qu}$ , вблизи которых наблюдаются полосы этих комплексов, величины смещений, наблюдаемые в матрице ( $\Delta\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ), и рассчитанные смещения и интенсивности ( $\Delta\nu_{\text{calc}}$ ,  $I_{\text{calc}}$ ) полос димеров относительно полос мономеров.

Экспериментальные данные				Расчетные значения			
Qu	$\text{NH}_2\text{Py}$	Комплексы	$\Delta\nu$	Dim1		Dim2	
				$\Delta\nu_{\text{calc}}$	$I_{\text{calc}}$	$\Delta\nu_{\text{calc}}$	$I_{\text{calc}}$
	3568	3544	- 24	- 33	190	- 63	140
	3450	3382	- 68	- 92	640	- 100	540
1672		1661 (C1)*	- 11	- 10	460	- 6	460
1658		1661 (C1)*	+ 3	- 1	23	0	30
	1599	1619 (C2)	+ 20	+ 17	460	+ 7	530
	1564	1566	+ 2	- 5	110	- 1	100
	1465 (1448)	1475 **	+ 10 (+ 27)	+ 20	240	+ 6	320
1301		1310 (C3)	+ 9	+ 11	57	+ 11	1
1301		1306 (C4)	+ 5	+ 5	24	+ 5	78
1066		1073	+ 7	+ 11	21	+ 6	34
886		893	+ 7	+ 19	66	+ 3	70
	803	806 (C5)	+ 3	+ 3	15	+ 1	2
408		413***	+ 5	+ 6	39	+ 3	28
	405	413***	+ 8	+ 18	11	+ 12	2
	405	425	+ 20	+ 18	11	+ 12	2

П р и м е ч а н и е: \* – для наблюдаемой в эксперименте димерной полосы  $\nu = 1661 \text{ см}^{-1}$  рассматриваются два варианта отнесения: либо к мономерной полосе  $\text{Qu } \nu = 1672 \text{ см}^{-1}$  со сдвигом  $- 9 \text{ см}^{-1}$ , либо к полосе  $\nu = 1658 \text{ см}^{-1}$  со сдвигом  $+ 3 \text{ см}^{-1}$ ; \*\* – полоса комплексов  $\nu = 1475 \text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к полосам мономера  $\text{NH}_2\text{Py}$  с частотами  $\nu = 1465 \text{ см}^{-1}$  или  $1448 \text{ см}^{-1}$  (см. примечание к табл. 2); \*\*\* – слабая полоса димера  $\nu = 413 \text{ см}^{-1}$  может происходить как от полосы  $\text{Qu } \nu = 408 \text{ см}^{-1}$ , так и от полосы  $\text{NH}_2\text{Py } \nu = 405 \text{ см}^{-1}$ .

сов по структуре. Эти данные позволяют утверждать, что практически все Н-связанные комплексы  $\text{NH}_2\text{Py}-\text{Qu}$  в аргоновой матрице имеют структуру Dim1.

Энергия водородной связи является одной из важнейших ее характеристик, и определение этой величины всегда представляет интерес при исследовании Н-связанных комплексов. Однако прямое измерение энергии межмолекулярной связи является непростой задачей и поэтому не прекращаются попытки установить корреляцию между энергией Н-связи и ее проявлением в ИК спектрах, поскольку ИК спектроскопия это наиболее доступный метод исследования Н-связанных комплексов. В последнее время делаются также попытки установить корреляцию между наблюдаемыми спектральными эффектами и теоретически рассчитанной энергией Н-связи (например, в работах [31,32]). Такой подход оправдан из-за экспериментальных трудностей в измерении энергии связи, с одной стороны, и благодаря прогрессу в точности квантово-механических ab initio расчетов, с другой. Во многих случаях для

узких классов веществ такие корреляционные зависимости выполняются с довольно высокой точностью. Известно также несколько формул, выражающих энергию связи через величину спектрального сдвига или изменение коэффициента поглощения полос валентных колебаний протонов для очень широкого класса протонно-донорных и протонно-акцепторных групп [2,6,33–36]. Эти формулы дают довольно сильно различающиеся результаты, и их применимость во многих случаях вызывает сомнения. Однако эти зависимости часто являются практически единственным средством оценки «силы» водородной связи. Поэтому представляется интересным провести сравнение величин энергии водородной связи, полученных на основе эмпирических корреляций, и величиной, рассчитанной на основе современных теоретических квантово-механических методов.

Понижение частоты (точнее уменьшение силовой постоянной) валентного колебания протона является характерной особенностью для водородносвязанных комплексов. Из эмпирически установленных зависимостей, выражающих корреляцию между

энергией связи  $\Delta H$  и величиной изменения частоты ( $\Delta\nu$ ) полосы валентного колебания протона при образовании Н-связи, самым известным является «правило Баджера–Бауэра» [33]:

$$-\Delta H = 0,1 \Delta\nu. \quad (2)$$

Для значений  $\Delta\nu > 150 \text{ см}^{-1}$  корреляция спектральный сдвиг – энергия связи лучше описывается формулой из работы [34]:

$$-\Delta H = 1,4 (\Delta\nu)^{1/2}. \quad (3)$$

Изменение интенсивности полосы валентного колебания протона также может быть использовано для оценки энергии связи [35,36]. По мнению автора работы [35] связь между этими величинами можно выразить такой формулой:

$$-\Delta H = 1,22 (A_h^{1/2} - A_f^{1/2}), \quad (4)$$

здесь  $A_h$  и  $A_f$  – интегральные молярные коэффициенты поглощения на полосах валентных колебаний Н-связанного и свободного протонов (км/моль),  $\Delta H$  – энергия связи (кДж/моль).

Чтобы воспользоваться формулами (2) и (3) требуется определить величину  $\Delta\nu$ . Однако простое определение этого сдвига как разности частот спектральных полос, соответствующих свободному (в мономере) и связанному протону, возможно только в том случае, когда валентное колебание протона практически не связано с колебаниями других молекулярных координат. В данном случае валентные колебания двух протонов  $\text{NH}_2$  группы связаны довольно сильно, и в качестве меры спектрального сдвига, вызванного водородной связью, следует брать не разности между частотами наблюдаемых в спектре полос, а разность между величинами  $\nu_0 = (K_f/m)^{1/2}/2\pi$  и  $\nu_H = (K_H/m)^{1/2}/2\pi$  ( $K_f$  и  $K_H$  – силовые постоянные валентных колебаний протонов в  $\text{NH}_2$  группе мономера и Н-связанного протона в комплексе,  $m$  – приведенная масса). Если предположить, что при образовании водородной связи одним из протонов  $\text{NH}_2$  силовая постоянная для другого протона не изменится, то несложно получить связь этих величин с частотами полос, наблюдаемых в спектре (см. Приложение):

$$\Delta\nu = \nu_0 - \nu_H = ((\nu_f^2 - \nu_h^2)^2 - (\nu_a^2 - \nu_s^2)^2)^{1/2}/2\nu_0, \quad (5)$$

где  $\nu_a$  и  $\nu_s$  – частоты антисимметричного и симметричного колебаний  $\text{NH}_2$  группы в мономере;  $\nu_f$  и  $\nu_h$  – частоты колебаний свободного и Н-связанного протонов  $\text{NH}_2$  группы в комплексе.

Расчет по формуле (5) величины  $\Delta\nu$  для комплексов  $\text{NH}_2\text{Pu}-\text{Qu}$  дает значение около  $108 \text{ см}^{-1}$ .

Тогда величина энергии водородной связи, оцененная по соотношениям (2) и (3), составляет 10,8 и 14,7 кДж/моль соответственно.

Другой характерной особенностью водородной связи является увеличение молярного интегрального коэффициента поглощения для полосы валентного колебания Н-связанного протона ( $A_h$ ) по сравнению с той же величиной для протона в мономере ( $A_f$ ). Определить величину  $A_h$  можно, разделив интегральную интенсивность полосы  $\nu_{hq}$  на количество молей  $\text{NH}_2$  групп в комплексах  $\text{NH}_2\text{Pu}-\text{Qu}$ , приходящихся на  $1 \text{ см}^2$  площади образца (при нормальном падении света на образец). Для неотожженных образцов интегральная интенсивность полосы на частоте  $\nu_{hq}$  равна  $(0,7 \pm 0,1) \text{ см}^{-1}$  как с соотношением молекул  $\text{NH}_2\text{Pu}:\text{Qu}:\text{Ar}$  1:4:1000, так и для 4:1:1000. Абсолютное содержание компонент  $\text{NH}_2\text{Pu}$  и  $\text{Qu}$  в этих образцах – 0,3 и 1,2 или 1,2 и 0,3 мкмоль/см<sup>2</sup> соответственно. К сожалению, количество молекулярных комплексов, образующихся в матрице, не может быть непосредственно измерено. Однако в данном случае есть два способа, позволяющих сделать достаточно хорошие его оценки. Во-первых, так как размеры молекул  $\text{NH}_2\text{Pu}$  и  $\text{Qu}$  близки к размерам молекулы фенола, то для определения количества комплексов можно воспользоваться результатами работы [18], в которой экспериментально и теоретически определяли количество мономеров, димеров и более сложных комплексов фенола в аргоновой матрице при различных концентрациях. Из этой работы следует, что при суммарном матричном отношении  $\text{Ar}:(\text{NH}_2\text{Pu} + \text{Qu}) = 200$  доля молекул в составе димеров в неотожженном образце составляет примерно 20–25% (от общего количества  $1,2 + 0,3 = 1,5 \text{ мкмоль/см}^2$ ). Согласно соотношению (1), доля комплексов  $\text{NH}_2\text{Pu}-\text{Qu}$  составляет 8/25 от общего количества димеров. Половина от числа молекул в этих комплексах –  $\text{NH}_2\text{Pu}$  (т.е. примерно 3,5–4% от общего количества молекул). Доля молекул, входящих в тримеры, составляет 4–5%. Простой расчет показывает, что примерно 1/3 этих молекул – это молекулы  $\text{NH}_2\text{Pu}$ , связанные водородной связью с молекулами  $\text{Qu}$ . Более сложными комплексами при данной концентрации можно пренебречь. Таким образом, количество  $\text{NH}_2$  групп, связанных водородной связью с молекулами  $\text{Qu}$ , составляет около 5% от общего количества примесных молекул, т.е.  $0,07-0,08 \text{ мкмоль/см}^2$ . Второй способ связан с особенностью поведения полос  $\text{NH}_2\text{Pu}$  с  $\nu = 517$  и  $784 \text{ см}^{-1}$  при образовании комплексов. По нашим расчетам их частоты должны уменьшаться на  $70-90 \text{ см}^{-1}$ . Практика показывает, что такой большой сдвиг сопровождается сильным уширением спектральных полос ком-

плексов. Например, уже замена материала матрицы с аргона на азот приводит к сильному уширению и смещению этих двух полос, тогда как остальная часть спектра меняется незначительно [37]. Благодаря этим особенностям (сильному смещению и уширению) полосы комплексов, соответствующие мономерным с  $\nu = 517$  и  $784 \text{ см}^{-1}$ , не обнаруживаются в спектрах смешанных образцов и не вносят искажений в результаты измерения интенсивности полос мономеров. Интенсивность полос мономеров  $\text{NH}_2\text{Pu}$  с  $\nu = 517$  и  $784 \text{ см}^{-1}$  в образце  $\text{NH}_2\text{Pu:Qu:Ar} = 1:4:1000$  составляет 75–80% от их интенсивности в образце  $\text{NH}_2\text{Pu:Ar} = 1:1000$ . Это значит, что количество молекул  $\text{NH}_2\text{Pu}$ , образующих водородные связи, составляет 20–25% от их общего количества, или  $0,06\text{--}0,07 \text{ мкмоль/см}^2$ . Видно, что обе оценки дают примерно одинаковый результат. Взяв среднюю величину для концентрации комплексов  $0,07 \text{ мкмоль/см}^2$ , получаем  $A_h = (100 \pm 20) \text{ км/моль}$ .

В качестве величины  $A_f$ , входящей в формулу (4), взят молярный коэффициент поглощения полосы валентного колебания NH в NHD группе. Для определения этой величины был приготовлен образец  $\text{NH}_2\text{Pu}$ , полученный перекристаллизацией из раствора в смеси обычной и тяжелой воды в соотношении 2:1. Соотношение количеств различных изотопных форм в таком образце было 4:4:1 ( $\text{NH}_2\text{:NHD:ND}_2$ ). Из спектра этого образца при матричном отношении 1:1000 мы получили  $A_f = (37 \pm 5) \text{ км/моль}$ . Расчет по формуле (4) дает  $-\Delta H = 5 \text{ кДж/моль}$ .

Оценки энергии по формулам (2)–(4) относятся только к водородной связи  $\text{NH}\cdots\text{O}$ , однако однозначно и физически корректно выделить вклад этой связи в общую энергию образования комплекса Dim1 невозможно. Поэтому сделана приблизительная оценка этого вклада. Для этого были проведены расчеты энергии связи для димера Dim3 с одной связью  $\text{CH}\cdots\text{N}$ , результаты которых приведены в табл. 1. Видно, что сумма энергий связей комплексов Dim2 и Dim3 примерно равна энергии связи комплекса Dim1 (для методов MP2 и MP4(SDQ) сумма энергий Dim2 и Dim3 превышает энергию Dim1 всего на 12–14%). Это обстоятельство позволяет принять допущение, что энергию связи комплекса Dim1 можно представить в первом приближении как сумму энергий двух водородных связей –  $\text{NH}\cdots\text{O}$  и  $\text{CH}\cdots\text{N}$ , вклад каждой пропорционален энергиям связи комплексов Dim2 и Dim3. Таким образом, в качестве оценки энергии связи  $\text{NH}\cdots\text{O}$  в комплексе Dim1 предлагается величина  $E_{\text{Dim2}}E_{\text{Dim1}}/(E_{\text{Dim2}} + E_{\text{Dim3}})$ , которая для метода MP4(SDQ) составляет  $11,8 \text{ кДж/моль}$ . Сравнивая эти значения с величинами  $-\Delta H$  для водородной связи  $\text{NH}\cdots\text{O}$ , полученными по формулам (2)–(4)

(10,8, 14,7 и  $5 \text{ кДж/моль}$  соответственно), находим, что формула (2) дает наилучшее согласие с квантово-механическим расчетом.

### Выводы

Димеры 2-аминопиримидина с парабензохиноном, образующиеся в аргоновой матрице, имеют плоскую структуру с двумя водородными связями  $\text{NH}\cdots\text{O}$  и  $\text{CH}\cdots\text{N}$ . Теоретические расчеты показывают, что вклады этих водородных связей в полную энергию связи комплекса ( $17\text{--}20 \text{ кДж/моль}$ ) составляют примерно 11–12 и 6–8  $\text{кДж/моль}$ . Сравнение энергии связи  $\text{NH}\cdots\text{O}$ , рассчитанной теоретически, с оценками этой величины, полученной по эмпирическим формулам, показывает, что простое соотношение  $-\Delta H = 0,1\Delta\nu$  (правило Баджера–Бауэра) дает для нашего случая довольно хорошие результаты.

### Приложение

Валентные колебания протонов  $\text{NH}_2$  группы практически изолированы от колебаний остальной части молекулы. Об этом свидетельствует отношение частот валентных NH и ND колебаний в NHD группе, которое равно 1,36. Эта величина очень близка к отношению частот колебаний групп NH и ND, рассматриваемых как совершенно изолированные –  $(m_D(m_N + m_H)/m_H(m_N + m_D))^{1/2} = 1,37$  (где  $m_H$ ,  $m_D$  и  $m_N$  – массы атомов водорода, дейтерия и азота соответственно). Таким образом, валентные колебания протонов  $\text{NH}_2$  группы можно рассматривать как колебания системы с двумя степенями свободы. В классическом приближении такая система описывается уравнениями

$$m_1 d^2 X_1/dt^2 = -K_{11} X_1 - K_{12} X_2,$$

$$m_2 d^2 X_2/dt^2 = -K_{22} X_2 - K_{21} X_1,$$

где  $m_i$  – массы частиц,  $t$  – время,  $K_{i,j}$  – вторые частные производные от потенциальной энергии системы по координатам частиц  $X_i$ ,  $X_j$  ( $i, j = 1, 2$ ), причем  $K_{21} = K_{12}$ ,  $K_{11}$ ,  $K_{22} > 0$ .

Частоты двух нормальных колебаний такой системы равны :

$$\nu_{1,2} = (\nu_{01}^2 + \nu_{02}^2 \pm ((\nu_{01}^2 + \nu_{02}^2)^2 + 4\nu_r^2)^{1/2})^{1/2} / 2^{1/2}, \quad (\text{П.1})$$

где введены обозначения :  $\nu_{01}^2 = K_{11}/4\pi^2 m_1$ ,  $\nu_{02}^2 = K_{22}/4\pi^2 m_2$ ,  $\nu_r^2 = K_{12}/4\pi^2 (m_1 m_2)^{1/2}$

Для свободной  $\text{NH}_2$  группы  $K_{11} = K_{22} = K_f$ ,  $m_1 = m_2 = m$ ,  $\nu_{01}^2 = \nu_{02}^2 = \nu_0^2$  соотношение (П.1) пре-

вращается в формулы для частот симметричного  $\nu_s$  и антисимметричного  $\nu_a$  колебаний:

$$\nu_a = (\nu_0^2 + \nu_r^2)^{1/2} \quad \text{и} \quad \nu_s = (\nu_0^2 - \nu_r^2)^{1/2}, \quad (\text{П.2})$$

из которых следует:

$$\nu_0 = ((\nu_0^2 + \nu_s^2)/2)^{1/2} \quad \text{и} \quad \nu_r = ((\nu_0^2 - \nu_s^2)/2)^{1/2}. \quad (\text{П.3})$$

Для Н-связанной  $\text{NH}_2$  группы, полагая в (П.1)  $K_{22} = K_H$  и  $\nu_H^2 = K_H/4\pi^2 m$  для протона, участвующего в образовании Н-связи и, считая  $K_{11} = K_f$  и  $K_{12}$  такими же, как и для свободной  $\text{NH}_2$  группы, получаем для частот свободного ( $\nu_f$ ) и Н-связанного ( $\nu_h$ ) протонов (с учетом соотношений (П.2) и (П.3)):

$$\nu_f^2 = 0,5(\nu_0^2 + \nu_H^2 + ((\nu_0^2 - \nu_H^2)^2 + 4\nu_r^4)^{1/2}),$$

$$\nu_h^2 = 0,5(\nu_0^2 + \nu_H^2 - ((\nu_0^2 - \nu_H^2)^2 + 4\nu_r^4)^{1/2}), \quad (\text{П.4})$$

$$\nu_H^2 = \nu_0^2 - ((\nu_f^2 - \nu_h^2)^2 - (\nu_a^2 - \nu_s^2)^2)^{1/2}.$$

1. G.C. Pimental and A.L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco (1960).
2. *Водородная связь*, Н.Д. Соколов (ред.), Наука, Москва (1985).
3. *Structure and Dynamics of Weakly Bound Complexes*, A. Weber (ed.), Reidel, Dordrecht (1987).
4. G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*; Oxford University Press, New York (1997).
5. G.R. Desiraju and T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*; Oxford University Press, Oxford (1999).
6. S. Scheiner, *Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York (1997).
7. W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer Verlag, New York (1984).
8. R. Czerminski, K. Kuczera, H. Rostowska, M.J. Nowak, and K. Szczepaniak, *J. Mol. Structure* **140**, 235 (1986).
9. M.J. Nowak, L. Lapinski, J. Fulara, A. Les, and L. Adamowicz, *J. Phys. Chem.* **96**, 1562 (1992).
10. A.J. Downs and S.C. Peake, *Molecular Spectroscopy, Spec. Period. Rep. Chem. Sos.* London (1973), vol. 1, p. 523.
11. S. Cradock and A. Hinchcliffe, *Matrix Isolation*, Cambridge University Press, Cambridge (1975).
12. L.H. Jones, S.A. Ekberg, and B. Swanson, *J. Chem. Phys.* **85**, 3203 (1986).
13. W. McCarty, J. Smets, L. Adamowicz, A.M. Plokhotnichenko, E.D. Radchenko, G.G. Sheina, and S.G. Stepanian, *Mol. Phys.* **91**, 513 (1997).
14. W. McCarty, A.M. Plokhotnichenko, E.D. Radchenko, J. Smets, D.M.A. Smith, S.G. Stepanian, and L. Adamowicz, *J. Phys. Chem.* **A101**, 7208 (1997).
15. A.M. Plokhotnichenko, E.D. Radchenko, S.G. Stepanian, and L. Adamowicz, *J. Phys. Chem.* **A103**, 11052 (1999).
16. E.D. Radchenko, G.G. Sheina, N.A. Smorygo, and Yu.P. Blagoi, *J. Mol. Structure* **116**, 386 (1984).
17. А.М. Плохотниченко, А.Ю. Иванов, Е.Д. Радченко, Г.Г. Шеина, Ю.П. Благой, *ФНТ* **19**, 1029 (1993).
18. А.М. Плохотниченко, А.Ю. Иванов, Е.Д. Радченко, Г.Г. Шеина, Ю.П. Благой, В.А. Карачевцев, *ФНТ* **27**, 901 (2001).
19. A. D. Becke, *Phys. Rev.* **B38**, 3098 (1998).
20. C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, *Phys. Rev.* **B37**, 785 (1988).
21. S.H. Vosko L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
22. S.F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
23. D.A. Clabo, W.D. Allen, R.B. Remington, Y. Yamaguchi, and H.F. Schaefer III, *Chem. Phys.* **123**, 187 (1988).
24. W.H. Miller, N.C. Handy, and J.E. Adams, *J. Chem. Phys.* **72**, 99 (1980).
25. M. Page and J.W. McIver Jr., *J. Chem. Phys.* **88**, 922 (1988).
26. M. Page, C. Doubleday, and J.W. McIver Jr., *J. Chem. Phys.* **93**, 5634 (1990).
27. S. Califano, *Vibrational States*, Wiley, London (1976).
28. D. Papousek and M.R. Aliev, in: *Molecular Vibrational Spectra*, J. R. Durig (ed.), Elsevier, New York (1982).
29. W.H. Miller, R. Hernandez, N.C. Handy, D. Jayatilaka, and A. Willets, *Chem. Phys. Lett.* **172**, 62 (1990).
30. Gaussian 03, Revision B.05, Frisch, M.J. et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).
31. G. Maes, J. Smets, L. Adamowicz, W. McCarty, M.K. VanBael, L. Houben, and K. Schoone, *J. Mol. Structure* **410-411**, 315 (1997).
32. J. Smets, W. McCarty, G. Maes, and L. Adamowicz, *J. Mol. Structure* **476**, 27 (1999).
33. R.M. Badger and S.H. Bauer, *J. Chem. Phys.* **5**, 839 (1937).
34. А.В. Иогансен, Б.В. Рассадин, *ЖПС* **11**, 828 (1969).
35. A.V. Iogansen, *Spectrochim. Acta* **A55**, 1585 (1999).
36. Th. Zeegers-Huyskens, *Bull. Sos. Chim. Belg.* **11**, 823 (1977).
37. W.J. McCarthy, L. Lapinski, M.J. Nowak, and L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **108**, 10116 (1998).

H-bonded complexes of 2-aminopyrimidine–  
parabenzquinone in an argon matrix

A.M. Plohotnichenko, S.G. Stepanian,  
L. Adamowicz, and V.A. Karachevtsev

The IR spectroscopy method was used to study H-bonded complexes of 2-aminopyrimidine NH<sub>2</sub>Py with parabenzquinone Qu in a low-temperature argon matrix. The IR absorption spectra of these compounds were obtained in the spectral range 400–3600 cm<sup>-1</sup> at various concentration ratios at  $T = 11$  K. The molar integral absorption coefficients in the bands of stretching vibra-

tions of the free and H-bonded NH<sub>2</sub> groups were determined. The quantum-mechanical calculations of the IR spectra of the NH<sub>2</sub>Py and Qu molecules and their dimers were performed. Comparison of the experimental and calculated data suggests that the NH<sub>2</sub>Py–Qu dimers in the argon matrix have a planar structure with two weak hydrogen bonds NH $\cdots$ O and CH $\cdots$ N.

**Keyword:** 2-aminopyrimidine, parabenzquinone, matrix isolation, IR spectra, hydrogen bond, dimers