

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА КОЛЕБАНИЯ ГРУППЫ NH_2

III. ВНУТРЕННИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫЕ КОЛЕБАНИЯ

Е. Л. Жукова и И. И. Шманько

Измерены частоты и интегральные интенсивности полос внутренних деформационных колебаний группы NH_2 в ИК спектрах растворов первичных аминов в протонодонорном и протоноакцепторных растворителях. Найдены спектроскопические признаки образования водородных связей с участием первичной аминогруппы в качестве донора и акцептора протонов.

Влияние водородной связи на спектроскопические параметры полос поглощения, связанных с деформационными колебаниями первичной аминогруппы, изучено недостаточно. В [1] показано, что как в спектре чистого анилина, так и его растворов в четыреххлористом углероде полоса δNH_2 лежит при частоте 1619 см^{-1} . Малые высокочастотные смещения полосы деформационных колебаний наблюдались в спектрах нитроанилинов при переходе от растворов в четыреххлористом углероде и хлороформе к растворам в протоноакцепторных растворителях [2]. В спектре кристаллического гидроксилamina полоса δNH_2 смещена к большим частотам по сравнению со спектром данного вещества в газообразной фазе на 52 см^{-1} [3].

Практически не изучено влияние водородной связи на интенсивность полосы деформационных колебаний первичной аминогруппы. В [4] наблюдали понижение интенсивности в максимуме полосы поглощения δNH_2 при переходе от растворов нитроанилинов в четыреххлористом углероде и хлороформе к растворам в пиридине и диэтиловом эфире. Авторы работы [5] измерили интегральные интенсивности полосы деформационных колебаний группы NH_2 амиламина и анилина в гептане, четыреххлористом углероде, хлороформе и диоксане. Обнаружен рост интегральной интенсивности изучаемой полосы поглощения при переходе от растворов в нейтральном гептане к растворам в протоноакцепторном диоксане. Такое изменение интенсивности, по мнению авторов, является результатом образования межмолекулярных водородных связей.

Нами исследованы спектроскопические проявления водородной связи на полосе внутренних деформационных колебаний аминогруппы на примере молекул первичных аминов различного строения. Спектры поглощения в области $1550\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$ получены на спектрометре UR-10 с прямой NaCl. Скорость сканирования спектра $12 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$. Спектральная ширина щели 6 см^{-1} . Погрешность в определении положения максимума полосы поглощения не превышала $\pm 3 \text{ см}^{-1}$. Интегральные интенсивности определялись планиметром в пределах 75 см^{-1} по обе стороны от максимума полосы поглощения. Поскольку в работе изучалось относительно изменение интегральных интенсивностей, поправка на крылья не вводилась. Спектры поглощения растворов исследованных аминов приведены на рис. 1—3, а частоты полос поглощения и их интегральные интенсивности в таблице.

Влияние растворителей на интегральные интенсивности полосы δNH_2

Вещество	Растворитель	Концентрация, моль/л.	ν , см^{-1}	$B \cdot 10^{-4}$, л · моль ⁻¹ · см ⁻²
Бутиламин	Гептан	0.5	1623	0.15
	Гептан + хлороформ (1 : 1)	0.5	1586 1630	0.17
	Хлороформ	0.5	1586	0.20
	Гептан + пиридин (1 : 1)	0.5	1630 1645	0.13
Диклогексилламин	Гептан	0.4	1619	0.19
	Гептан + хлороформ (1 : 1)	0.4	1580 1620	0.20
	Хлороформ	0.4	1581	0.21
	Метилэтилкетон + гептан (1 : 10)	0.4	1621	0.14
	Гептан + пиридин (1 : 1)	0.4	1635	0.13
Анилин	—	10.97	1622	1.17
	CCl_4	0.11	1621	1.32
	Хлороформ	0.11	1622	1.34
	Диизопропиловый эфир	0.11	1627	1.77
	Метилэтилкетон + CCl_4 (1 : 5)	0.11	1623	1.58
	Пиридин	0.11	1640	1.09

Наблюдаемые в спектрах изменения частоты δNH_2 и появление новых полос поглощения, смещенных как к меньшим, так и к большим частотам относительно положения полосы поглощения свободной аминогруппы, можно объяснить возникновением межмолекулярных комплексов с водородной связью различной структуры, существование которых доказано при изучении колебательных спектров первичных аминов в области частот валентных колебаний группы NH_2 [6].

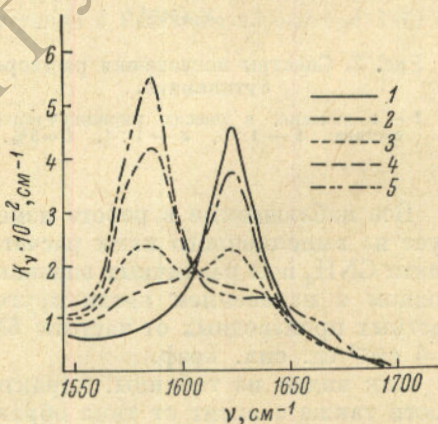
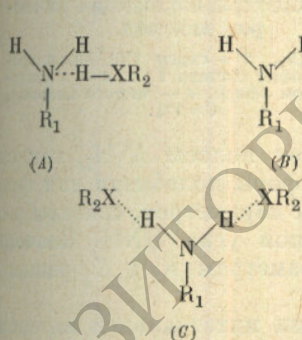


Рис. 1. Спектры поглощения растворов бутиламина.

1 — в гептане, в смесях хлороформ+гептан состава: 2 — 1 : 20, 3 — 1 : 5, 4 — 1 : 1, 5 — в хлороформе. $C=5\%$.

Так, новая полоса поглощения при 1586 см^{-1} в спектре растворов бутиламина в хлороформе (рис. 1), вероятно, обязана своим происхождением образованию водородной связи типа $\text{H}_2\text{N} \cdots \text{H}-\text{NCCl}_3$ по схеме (A). О возникновении локального взаимодействия между азотом аминогруппы и водородом молекулы хлороформа свидетельствует как дискретный характер изменения частоты деформационных колебаний при изменении состава бинарного растворителя, так и характерное для образующейся водородной связи перераспределение интенсивностей компонент дублета. Подобное низкочастотное смещение полосы δNH_2 , обусловленное участием неподеленной пары электронов атома азота во взаимодействии донорно-акцепторного характера, наблюдалось при взаимодействии аминов с иодом [7] и галогенидами металлов [8]. Отсутствие заметного понижения

частоты деформационных колебаний группы NH_2 в спектрах растворов ароматических аминов в хлороформе связано с понижением протонакцепторной способности первичной аминогруппы в результате сопряжения неподеленной пары электронов атома азота с π -электронами бензольного кольца.

Участие первичной аминогруппы в роли донора протонов при образовании водородных связей с протонакцепторными растворителями по схемам (B, C) приводит к смещению полосы деформационных колебаний в сторону больших частот (рис. 2, 3). Для растворов исследованных аминов высокочастотное смещение полосы δNH_2 в различных растворителях различно, однако не превышает 20 см^{-1} . Сравнительно малые изменения частот деформационных колебаний аминогруппы по сравнению с изменением частот валентных колебаний при образовании водородных связей с участием атомов Н группы NH_2 не позволяют спектроскопически идентифицировать комплексы с участием одного или обоих атомов водорода.

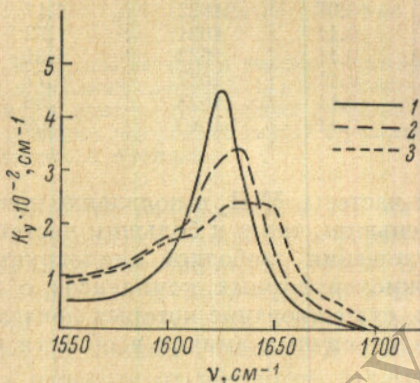


Рис. 2. Спектры поглощения растворов бутиламина.

1 — в гептане, в смесях пиридин+гептан состава: 2 — 1 : 5, 3 — 1 : 1. $C=5\%$.

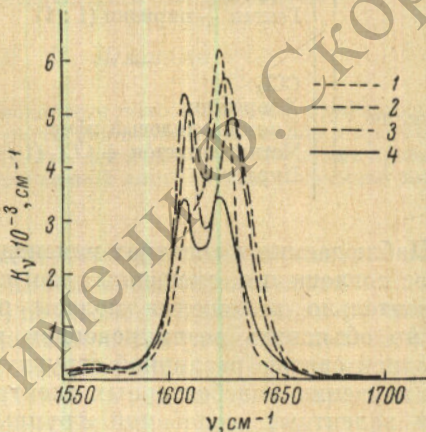


Рис. 3. Спектры поглощения растворов анилина.

1 — в CCl_4 , 2 — смеси CCl_4 +диизопропиловый эфир состава 1 : 1, 3 — в диизопропиловом эфире, 4 — чистого анилина. $C=1\%$.

Все наблюдаемые в работе изменения частот полосы δNH_2 , как следует из выполненного нами расчета частот и форм колебаний для фрагмента CNH_2 при различных значениях силовых параметров, связаны в основном с изменением квазиупругой постоянной угла HNH . Значения частных производных от частоты δNH_2 по параметрам K_7 и K_9 равны 76 и $4 \text{ см}^{-1}/\text{ед. сил. коэф.}$

Как видно из таблицы, характер изменения интегральной интенсивности также зависит от типа образующейся водородной связи. Для растворов бутиламина и циклогексиламина в хлороформе интегральная интенсивность полосы δNH_2 растет, а в протонакцепторных растворителях падает по сравнению с ее интенсивностью в нейтральном гептане. Для растворов анилина в таблице представлена суммарная интенсивность полосы δNH_2 и полосы ароматического кольца при частоте 1605 см^{-1} , которая во всех изученных растворителях, кроме пиридина, больше интенсивности тех же полос в растворе анилина в четыреххлористом углероде. Но как видно из рис. 3, рост интегральной интенсивности полос при переходе от четыреххлористого углерода к диизопропиловому эфиру и метилэтилкетону обусловлен ростом интенсивности полосы ароматического кольца. Что касается полосы δNH_2 , то ее интенсивность при этом падает.

Рост интегральной интенсивности полосы δNH_2 при образовании водородной связи первичными аминами с протонодонорными растворителями по схеме (A) связан с ростом величины дипольного момента связей N—H в результате смещения неподеленной пары электронов атома азота

в направлении протонодонора. Что касается водородных связей типа (B, C), то, поскольку интегральная интенсивность полосы δNH_2 падает, следует предположить, что полярность связей N—H либо не меняется, либо несколько уменьшается. Принято считать [9], что перераспределение электронной плотности по водородному мостику в данном случае приводит к появлению противоположных зарядов на атомах N^- —H... X^+ без изменения величины дипольного момента связи N—H.

Наблюдаемые спектроскопические эффекты водородной связи на полосе деформационных колебаний первичной аминогруппы позволяют считать низкочастотное смещение полосы δNH_2 и рост ее интегральной интенсивности признаком участия первичной аминогруппы в образовании водородной связи в качестве акцептора протона, а высокочастотное смещение и падение интегральной интенсивности полосы δNH_2 — признаком участия группы NH_2 в образовании водородной связи в качестве донора протонов.

Литература

- [1] S. Califano, R. Moccia. *Gazz. chim. ital.*, **87**, 805, 1957; J. C. Evans. *Spectrochim. Acta*, **16**, 428, 1960; M. Tsuboi. *Spectrochim. Acta*, **16**, 505, 1960.
- [2] L. K. Dyal. *Spectrochim. Acta*, **17**, 291, 1961.
- [3] P. A. Giguere, J. D. Liu. *Canad. J. Chem.*, **30**, 948, 1952.
- [4] A. R. Katritzky, R. A. Jones. *J. Chem. Soc.*, 3674, 1959.
- [5] М. Р. Ягудаев, Ю. Н. Шейнкер. *ДАН СССР*, **144**, 177, 1962; М. Р. Ягудаев, Ю. Н. Шейнкер. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, № 12, 2230, 1963; М. Р. Ягудаев, Е. М. Попов, И. П. Яковлев, Ю. Н. Шейнкер. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, № 7, 1189, 1964.
- [6] Е. Л. Жукова, И. И. Шманько. *Опт. и спектр.*, **25**, 500, 1968; **26**, 532, 1969.
- [7] M. M. Gerbier, J. Gerbier. *Compt. Rend.*, **263**, В 1057, 1966.
- [8] Д. С. Быстров, В. Н. Филимонов. *Сб. Физические проблемы спектроскопии*, **2**, 49. Изд. АН СССР, 1963.
- [9] Н. Д. Соколов. *Сб. Водородная связь*. Изд. «Наука», М., 1964.

Поступило в Редакцию 13 октября 1970 г.