

А. Е. ЛУЦКИЙ, А. И. МИТИЧКИН, Г. И. ШЕРЕМЕТЬЕВА

## ГИБРИДИЗАЦИЯ ОРБИТАЛЕЙ И ПРОТОНОДОНОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ ГРУППЫ Х—Н В ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

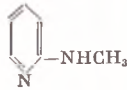
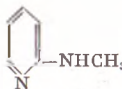
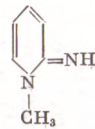
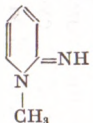
(Представлено академиком И. Я. Постовским 20 VII 1973)

Протонодонорная (п.д.) способность группы Х—Н в водородной связи (Z)—Х—Н...Y(Z') (Y—протоноакцептор, Z и Z'—остальные части молекул) при разных X изменяется антибатно интегралам перекрывания  $\int_{\text{X-N}} = \int \psi_{1s\text{H}} \cdot \psi_{\text{пр } \sigma(\text{X})} \cdot d\tau$  (<sup>1, 2</sup>). Поскольку значение  $\int_{\text{X-N}}$  зависит от s-характера орбиталей X (<sup>3</sup>) следует ожидать наличия указанной зависимости и в случае того же X, но различной гибридизации его орбитали, участвующей в образовании  $\sigma$ -связи и именно снижения п.д. способности в ряду  $sp^3 > sp^2 > sp$ . Между тем измерения  $\Delta\nu(\text{C-N})$  в тройных системах обнаружили снижение п.д. способности этой группы в противоположном ряду, а именно  $sp > sp^2 > sp^3$  (<sup>4</sup>). Однако в комплексах с С—Н...Y-связью вследствие высокого значения  $\int_{\text{C-N}}$  (<sup>5</sup>), решающую роль играет не перекрывание электронных облаков  $1s_{\text{H}}$  и  $\text{пр } \sigma(\text{Y})$  и перенос заряда (пропорциональный квадрату интеграла перекрывания  $\int_{\text{H...Y}}$  (<sup>6</sup>)), а электростатическое и поляризационное взаимодействие (Z)X—Н и Y(Z') (<sup>7, 8</sup>). Это подтверждается близостью даже в случае комплексов с ацетиленом угла СНУ к 180° (<sup>9</sup>), зависимостью значений  $\Delta\nu(=\text{C-N})$  (<sup>10</sup>), прочности и равновесного расстояния в комплексе (<sup>11</sup>) не только от протоноакцепторной (п.а.) способности, но и от дипольного момента Y(Z'). Очевидно, целесообразно проверить справедливость ожидаемого эффекта гибридизации орбиталей на соединениях с группой Х—Н с более низким значением  $\int_{\text{X-N}}$  и отсюда с более заметным, чем в случае С—Н, вкладом в комплексообразование переноса заряда и перекрывания электронных облаков  $1s_{\text{H}}$ — $\text{пр } \sigma(\text{Y})$ . В связи с изложенным были измерены и.к. спектры на спектрофотометре UR-20 с призмой из LiF соединений, содержащих группы  $>\text{NH}$  и  $=\text{NH}$ , в области  $\nu(\text{N-H})$  и  $\nu(\text{N-D})$   $\alpha$ -метиламинопиридина (МАП),  $\nu(\text{N-H})$  N-метил- $\alpha$ -пиридонимина (N-МПИ) и 2-имино-3-метилбензотиазолина (ИМБТ). В табл. 1 и 2 сопоставлены данные измерения  $\nu_{\text{max}}$  чистых веществ,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\nu_{1/2}$  и B растворов в  $\text{CCl}_4$  при разных концентрациях (C), в диоксане, пиридине и диметилсульфоксиде, а также тройных систем в  $\text{CCl}_4$  с добавками разных количеств диметилсульфоксида и в интервале температур 25–55°C; там же даны значения  $K_p$ ,  $-\Delta H$ ,  $-\Delta F$  и  $-\Delta S$  комплексообразования. Полученные значения для  $\nu(\text{N-H})$  N-МПИ и МАП в чистой жидкости заметно расходятся с приведенными в (<sup>12</sup>) как по числу полос (две, а не одна), так и по положению  $\nu_{\text{max}}$ . В остальных наших данные для  $\nu_{\text{max}}$  и  $\nu_{1/2}$  для МАП и N-МПИ почти совпадают с (<sup>13, 14</sup>); для чистой жидкости МАП значение  $\nu_{\text{max}}$  полос совпадает с данными в вазелиновом масле (<sup>13</sup>).

Дублет полосы  $\nu(\text{N-H})$  МАП в разбавленном растворе в  $\text{CCl}_4$  (3450 и 3467  $\text{cm}^{-1}$ ) отсутствует в диоксане и диметилсульфоксиде, где возможно образование комплексов состава  $\text{N-H...O}$ . Он сохраняется и для  $\nu(\text{N-D})$  (2567 и 2571  $\text{cm}^{-1}$ ) при отношении  $\nu(\text{N-H})/\nu(\text{N-D})=1,34$ . В  $\text{CCl}_4$  при больших C МАП, как и в чистой жидкости, дублет исчезает. Очевидно, расщепление высокочастотной полосы  $\nu(\text{N-H})$  МАП не может быть

Таблица 1

Спектральные характеристики поглощения в области  $\nu(\text{N—H})$  в тройных системах (растворитель  $\text{CCl}_4$ )

| Донор протонов                                                                                                  | $C_D$ ,<br>мол./л | $\frac{C_D}{C_A}$ | Свободная $\nu(\text{N—H})$ |             |                |            | Связанная $\nu(\text{N—H})$ |             |                |            | $\Delta\nu_{\text{max}}$ | $K$ , л·моль $^{-1}$ | $-\Delta H$ ,<br>ккал·<br>моль $^{-1}$ | $-\Delta S$ , э. е. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|-------------|----------------|------------|-----------------------------|-------------|----------------|------------|--------------------------|----------------------|----------------------------------------|---------------------|
|                                                                                                                 |                   |                   | $\nu_{\text{max}}$          | $\nu_{1/2}$ | $B \cdot 10^4$ | $\epsilon$ | $\nu_{\text{max}}$          | $\nu_{1/2}$ | $B \cdot 10^4$ | $\epsilon$ |                          |                      |                                        |                     |
|                                | 0,998             |                   | 3450\}                      | 53,5        | 0,61           | 39,2       | 3269                        | 157         | 1,70           | 41,5       | 188                      |                      |                                        |                     |
|                                                                                                                 | 0,099             |                   | 3467\}                      |             |                |            |                             |             |                |            |                          |                      |                                        |                     |
|                                                                                                                 | 0,005             |                   | 3450\}                      | 46,0        | 0,55           | 50,5       | —                           | —           | —              | —          | —                        |                      |                                        |                     |
|                                                                                                                 | 0,0035            |                   | 3467\}                      |             |                |            | —                           | —           | —              | —          | —                        |                      |                                        |                     |
|  + $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  | 0,0035            | 1 : 50            | 3450\}                      | 43,5        | 0,42           | 36,1       | 3366                        | 110         | 0,95           | 35,8       | 92                       | 2,07—0,95            | 4,95                                   | 15,1—15,2           |
|                                                                                                                 | 0,005             | 1 : 10            | 3467\}                      |             |                |            |                             |             |                |            |                          |                      |                                        |                     |
|                                | 3,333             |                   | 3317                        | —           | —              | —          | 3259                        | —           | —              | —          | 58                       |                      |                                        |                     |
|                                                                                                                 | 1,666             |                   | 3320                        | —           | —              | —          | 3263                        | —           | —              | —          | 57                       |                      |                                        |                     |
|                                                                                                                 | 0,444             |                   | 3326                        | —           | —              | —          | —                           | —           | —              | —          | —                        |                      |                                        |                     |
|                                                                                                                 | 0,126             |                   | 3326                        | —           | —              | —          | —                           | —           | —              | —          | —                        |                      |                                        |                     |
|  + $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ |                   | 1 : 20            | 3320                        | —           | —              | —          | 3296                        | —           | —              | —          | 24                       |                      |                                        |                     |
|                                                                                                                 |                   | 1 : 10            | 3322                        | 34          | 0,18           | 16,1       | 3297                        | 46,5        | 0,25           | 15,0       | 25                       | 0,11—0,06            | 3,39                                   | 14,7—16,4           |
|                                                                                                                 |                   | 1 : 8             | 3325                        | —           | —              | —          | 3299                        | —           | —              | —          | 26                       |                      |                                        |                     |

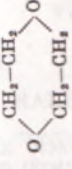
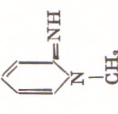
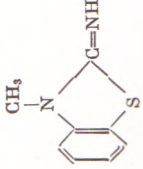
Примечание. Здесь и в табл. 2  $\nu_{\text{max}}$  и  $\nu_{1/2}$  в  $\text{см}^{-1}$ ,  $B$  в л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ .

связано с проявлением усиленного резонансом Ферми обертона  $\delta(N-H)$  <sup>(15)</sup>. Более вероятно предположение, что при приближении атома Н группы N—H к азоту кольца при вращении  $NHCH_3$  имеет место значительное снижение скорости вращения, что равносильно эффекту на колебание слабой внутримолекулярной водородной связи  $N-H \cdots N$  <sup>(16)</sup>.

При более высоких *C* растворов в  $CCl_4$  МАП и N-МПИ, кроме дублета, наблюдается широкая и интенсивная полоса, максимум которой почти совпадает с низкочастотной полосой в чистой жидкости. Значение *B* этой полосы с ростом *C* возрастает в гораздо большей степени, чем дублета. Полоса эта связана с колебаниями  $\nu(N-H)_{связ}$  в комплексах, образующихся при автоассоциации молекул МАП и N-МПИ. Значительное  $\Delta\nu = \nu(N-H)_{дубл} - \nu(N-H)_{связ}$  в случае молекул МАП при заметном его снижении у N-МПИ, как и необходимость более высокого *C* для проявления полосы  $\nu(N-H)_{связ}$  у последнего, может быть объяснено образованием при автоассоциации межмолекулярных комплексов типа  $N-H \cdots N$  с азотом пиридинового кольца в качестве протоакцептора. Это подтверждается и близостью для растворов МАП значений  $\Delta\nu$  для двух полос в чистой жидкости ( $160\text{ см}^{-1}$ ) и  $\Delta\nu$  дублета в  $CCl_4$  и в растворе  $C_5H_5N$  ( $141-158\text{ см}^{-1}$ ). Приведенное выше свидетельствует и о том, что высокочастотная полоса в чистой жидкости N-МПИ является полосой не  $\nu(=N-H)$  связанного <sup>(12)</sup>, а  $\nu(=N-H)$  свободного.

В растворах в диоксане и диметилсульфоксиде, где возможно образование комплексов с  $N-H \cdots O$ -связью, у всех изученных соединений имеет

Таблица 2  
Спектральные характеристики полосы поглощения NH-группы в различных растворителях (двойные системы)

| Вещество                                                                             | Чистое вещество<br>$\nu_{max}$ | $CCl_4$      |             |                |  |             |                |  |             |                |  |             |                |
|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------|-------------|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------|----------------|
|                                                                                      |                                | $\nu_{max}$  | $\nu_{1/2}$ | $B \cdot 10^4$ | $\nu_{max}$                                                                       | $\nu_{1/2}$ | $B \cdot 10^4$ | $\nu_{max}$                                                                       | $\nu_{1/2}$ | $B \cdot 10^4$ | $\nu_{max}$                                                                       | $\nu_{1/2}$ | $B \cdot 10^4$ |
|   | 3275; 3435                     | 3450<br>3467 | 39,6        | 0,56           | 3396                                                                              | 73,0        | 2,01           | 3327                                                                              | 103         | 3,80           | 3309<br>3340 пл.                                                                  | 154         | 1,29           |
|                                                                                      |                                |              |             |                |                                                                                   |             |                |                                                                                   |             |                |                                                                                   |             |                |
|   | 3257; 3310                     | 3326         | 21          | 0,44           | 3316                                                                              | 49,2        | 0,33           | 3290                                                                              | 36,6        | 0,73           | 3294<br>3313 пл.                                                                  | 77          | 0,54           |
|                                                                                      |                                |              |             |                |                                                                                   |             |                |                                                                                   |             |                |                                                                                   |             |                |
|  | 3250                           | 3357         | 13,6        | 0,36           | 3318                                                                              | 37,2        | 1,38           | 3265                                                                              | 70,0        | 2,39           | 3255<br>3343                                                                      | 116<br>23   | 1,72<br>0,22   |
|                                                                                      |                                |              |             |                |                                                                                   |             |                |                                                                                   |             |                |                                                                                   |             |                |

место заметное смещение сравнительно с раствором низкой концентрации в  $\text{CCl}_4$  полосы  $\nu(\text{N-H})$  к меньшим частотам. В растворе в пиридине поглощение в области  $\nu(\text{N-H})$  также заметно смещено в область меньших частот; при этом проявляются две полосы: низкочастотная с  $\nu_{\text{max}}$  при несколько больших значениях, чем такая же полоса в чистой жидкости, и высокочастотная в случае МАП и N-МПИ в виде плеча с разницей между ними 31 и 19  $\text{см}^{-1}$ ; наличие высокочастотной полосы у МАП и N-МПИ связано, по-видимому, с образованием комплексов с участием  $\pi$ -электронов пиридинового кольца.

Как видно, значения  $\Delta\nu_{\text{max}} = \nu(\text{N-H})_{\text{своб}} - \nu(\text{N-H})_{\text{связ}}$  во всех изученных двойных и тройных системах, а также в чистой жидкости, резко снижаются при переходе от соединения с  $-\text{NHCH}_3$  (МАП) к соединениям с  $=\text{NH}$ -группой (N-МПИ и ИМБТ). Заметно снижаются и ширина и интенсивность  $\nu(\text{N-H})$  связанного. Если сравнить между собою соединения МАП и N-МПИ с близкой остальной частью молекул, но различающиеся разной гибридизацией орбиталей азота группы  $\text{N-H}$ , то окажется, что при  $sp^3$ -гибридизации п.д. способность этой группы возрастает сравнительно с  $sp^2$ -гибридизованным азотом, как правило, судя по соотношению  $\Delta\nu_{\text{max}}$ , в 3–4 раза. В отличие от данных для эффекта гибридизации в случае группы  $\text{C-H}$  и в согласии с ожидаемым из соотношения значений  $\chi_{\text{H-N}}$  протонодонорная способность группы  $\text{N-H}$  растет в ряду гибридизации  $sp^3 > sp^2$ . Это подтверждается и данными для  $K_p$  и  $-\Delta H$  реакции комплексообразования молекул МАП и N-МПИ с  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  (табл. 1). При близких  $-\Delta S$  значение  $(K_p)_T$  на порядок, а  $\Delta H$  почти в 1,5 раза больше для МАП, чем для N-МПИ.

Харьковский политехнический институт  
им. В. И. Ленина

Поступило  
9 VII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Е. Луцкий, Теоретич. и эксп. хим., **1**, 815 (1965). <sup>2</sup> А. Е. Луцкий, Т. Н. Марченко, там же, **8**, № 6 (1973). <sup>3</sup> C. Coulson, Valence, Oxford, 1961, p. 210; M. Randic, Z. Maksic, Chem. Rev., **72**, 43 (1972). <sup>4</sup> A. Allerhand, P. Schleyer, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1715 (1963). <sup>5</sup> R. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4493 (1950). <sup>6</sup> F. Duijneveldt, J. Murrell, J. Chem. Phys., **46**, 1759 (1967). <sup>7</sup> P. Olympia, Chem. Phys. Letters, **5**, 593 (1970). <sup>8</sup> F. Duijneveldt, J. Chem. Phys., **49**, 1424 (1968). <sup>9</sup> P. Kollman, J. Am. Chem. Soc., **94**, 1837 (1972). <sup>10</sup> А. В. Иогансен, Г. А. Курчи, Оптика и спектроскопия, **13**, 480 (1962). <sup>11</sup> A. Goel, C. N. R. Rao, Trans. Farad. Soc., **67**, 2828 (1971). <sup>12</sup> Д. Н. Шигорин, Я. Л. Данюшевский, Я. Л. Гольдфарб, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 120. <sup>13</sup> А. Ф. Пожарский, А. А. Константинченко, Хим. гетероциклич. соед., № 3, 363 (1973). <sup>14</sup> R. Soda, Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 499 (1957); J. Goulden, J. Chem. Soc., **1952**, 2939; R. Werner, J. Chem. Soc., **1952**, 2911. <sup>15</sup> Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, **1963**, 368. <sup>16</sup> А. Е. Луцкий, А. К. Кульчицкая, Е. М. Обухова, ЖОХ, **36**, 1570 (1966).