

ЧАСТОТЫ КОЛЕБАНИЙ И ИНТЕНСИВНОСТИ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЙ C=C СВЯЗИ В
НЕКОТОРЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ β,γ - АЦЕТИЛЕНОВЫХ АМИНАХ
И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Փ. Տ. ԿԻՈՅԱՆ

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 8 XII 2004

Получены экспериментальные значения мольных погашений ацетиленовых связей 3-винил-, метил(*m*-), хлор(*p*-, *m*-), -арил-, -нафтил-, гидроксиметилзамещенных пропаргиловых аминов и их галоидных четвертичных аммониевых солей. Наблюдаемое сильное уменьшение интенсивностей полос поглощения $\nu_{C\equiv C}$ в аминах обусловлено внутримолекулярным $p-\pi$ взаимодействием неподеленной электронной пары азота и π -электронами тройной связи. В случае же четвертичных аммониевых солей, где отсутствует такое взаимодействие, наблюдается увеличение интенсивности тройной связи.

Табл. 1, библиограф. ссылки 8.

Как известно, внутримолекулярное электронное взаимодействие является основным фактором, обуславливающим конфигурацию молекулы основного состояния, от которой в сильной степени зависит реакционная способность молекулы.

Ранее нами с целью изучения влияния свободных электронных пар гетероатомов на интенсивность тройной связи были исследованы ИК спектры ацетиленовых, аллил- и винилацетиленовых спиртов, эфиров и аминов. Наблюдаемое значительное падение интенсивности поглощения тройной связи в вышеотмеченных соединениях было объяснено пространственным внутримолекулярным $p-\pi$ электронным взаимодействием [1-5]. Следует упомянуть также исследования в этой области Е.А.Гастиловича и Д.И.Шигорина [6]. В спектрах производных винилацетиленовых соединений $RYCH=CHC\equiv CH$ ($Y=S,O,N$) авторами наблюдались сильные изменения интенсивностей полос поглощений и частот колебаний $\nu_{C\equiv C}$ и $\nu_{C=C}$ в зависимости от природы гетероатома.

Было высказано предположение о существовании внутримолекулярного взаимодействия групп YCH=CH и $-\text{C}\equiv\text{CH}$ на основании данных об отклонении экспериментальных значений интенсивности от рассчитанных по аддитивной схеме.

В настоящей работе нами вовлечено в круг исследований большое число пропаргиловых аминов, содержащих по соседству с ацетиленовой связью винильную, нафтильную, гидроксиметильную *m*- и *n*- метил- или хлорфенильные группы. Одновременно в исследуемых соединениях варьировались заместители у атома азота (табл.).

Известно, что в несимметрично замещенных алкинах частоты валентных колебаний связи $\text{C}\equiv\text{C}$ находятся в области $2210\text{--}2260\text{ см}^{-1}$ [7].

Нами установлено, что замена атома углерода в β -положении к тройной связи на атом азота не вызывает особых изменений частоты, а интенсивность меняется в пределах 1,3–3,9 ед. При переходе к соответствующим четвертичным аммониевым солям наблюдается частичное уменьшение частот колебаний $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$, а интенсивность полосы возрастает в 20–40 раз.

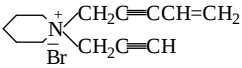
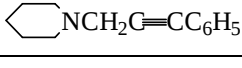
Интересные закономерности наблюдаются при изучении интенсивностей тройной связи, сопряженной с *m*- и *n*-хлорзамещенными ароматическими кольцами. В случае *m*-хлорзаместителя интенсивность тройной связи больше (3,7–3,9 ед.), чем у *n*-изомера (1,8–1,9 ед.). При переходе к *m*-метильному аналогу интенсивность тройной связи падает до 2,4–2,9 ед. Действие бензольного кольца, содержащего различные (акцепторные и донорные) заместители, можно объяснить взаимодействием π -электронных систем ароматических колец и $\text{C}\equiv\text{C}$ связи.

Установлено, что в нафтилпропаргиловых аминах интенсивность ацетиленовой связи падает практически до нуля. В этом случае также существует π - π пространственное взаимодействие.

Полное отсутствие интенсивности тройной связи наблюдается в гидроксиметилзамещенных пропаргиловых аминах, что, по-видимому, объясняется внутримолекулярным p - (взаимодействием за счет неподеленных электронных пар как азота, так и кислорода. Картина резко меняется при переходе к соответствующим четвертичным аммониевым соединениям. Так, например, в аммониевых солях строения $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{J}^-)\text{CH}_2\text{C}(\text{CC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2)$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{H}(\text{Cl}^-)\text{CH}_2\text{C}(\text{CC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2)$ интенсивность ацетиленовой связи равна 27 и 37 ед., соответственно, а во всех четвертичных аммониевых солях, не содержащих гидроксильных групп, она достигает 50–80 ед.

Ранее нами было установлено [1], что наблюдаемое явление носит чисто внутримолекулярный характер и не может быть удовлетворительно объяснено исходя только из электронных эффектов заместителей, эффекта поля и масс.

Спектральные характеристики (в см^{-1} и молярные коэффициенты экстинкции (в $\text{л/моль}\cdot\text{см}$ пропаргиловых аминов и их четвертичных аммониевых солей

Соединение*	Частота колебания, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, см^{-1}	Относительная интенсивность полосы $\nu_{\text{C}=\text{C}}$	
		ϵ в растворе CH_2Cl_2 , CCl_4	ϵ в чистом виде
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	2230		3,56
$\text{O}\text{---}\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	2235	3,82	3,75
	2245	52	
$\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	2210	2,07	1,69
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	2245		1,30
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ J	2240	61	
	2245	2,92	2,48
$\text{O}\text{---}\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	2237	3,61	3,56
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	2230	1,97	1,95
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ Br	2235	82	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ Br	2235	82	
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ Cl	2235	81	
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ Br	2235	56	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ Cl	2235	62	

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	2220		2,46
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	2225		2,55
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	2225		2,94
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	2245		1,82
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	2240		1,93
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	2240		1,93
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}$	2250		3,73
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}$	2245		3,90
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_{10}\text{H}_6$	2230		следы
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_{10}\text{H}_6$	2235		следы
$\text{O} \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_{10}\text{H}_6$	2230		следы
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	2230		следы
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	2230		следы
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	2235		следы
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	2230		следы
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ Cl	2240	37* *	
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ J	2240	27	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ Br	2240	74	
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ Br	2235	73	

П римечания: * Исследованные соединения синтезированы Э.О.Чухаджян, Дж.В.Григорян и С.Т.Кочаряном. ** Снято в CHCl_3 .

Для исключения влияния эффекта поля нами был снят спектр бромистого метилдиэтил-(3-фенилпропаргил)аммония в различных растворителях (хлористом метиле, бензоле, диоксане, нитрометане), при этом заметного изменения интенсивности и частоты тройной связи не наблюдалось [3].

Известно [8], что межмолекулярное взаимодействие может оказывать определенное действие на интенсивность кратных связей. Однако интенсивность поглощения C=C связи в диметил-3-винилпропаргильных аминах при бесконечном разбавлении в инертном растворителе практически не изменяется.

Таким образом, полученные нами экспериментальные данные однозначно свидетельствуют о наличии пространственного p-π взаимодействия свободных пар электронов азота с π-электронным облаком тройной связи в пропаргильных аминах, снижающего интенсивность ацетиленовой связи. Из полученных данных можно заключить, что установление структуры пропаргильных аминов ИК спектральным методом следует проводить только после перевода их в соответствующие четвертичные аммониевые соли.

Экспериментальная часть

ИК спектры изучаемых аминов и их четвертичных аммониевых солей сняты на двухлучевых спектрофотометрах “UR-20” и “Specord UR-75”. Интенсивности полос поглощений тройной связи определены по максимуму и минимуму пропускания, с помощью которых найдены коэффициенты молярных погашений. Интенсивность полосы поглощения связи C=C измерялась в чистом виде при толщине слоя кюветы 0,111 и 0,022 мм, а для растворов в тетрахлоруглероде – с концентрацией 1,7-2,1 моль/л с толщиной 0,264 мм.

Четвертичные аммониевые соли измерялись в растворе метиленхлорида с концентрацией 0,1-0,5 моль/л при толщине 0,105 мм.

ԵՌԱԿԻ ԿԱՊԻ ԿԼԱՆՄԱՆ ՀԱՃԱԽԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ ԻՆՏԵՆՍԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ βγ - ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԱՄԻՆԵՐՈՒՄ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ

Ֆ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ

Որոշված են 3-վինիլ-, մեթիլ(մ-), քլոր (պ-, մ-), -արիլ, -նավթիլ- եւ հիդրօքսիմեթիլխմբեր պարունակող երրորդային պրոպարգիլ ամինների և մի քանի չորրորդային ամոնիումային աղերի եռակի կապերի մոլային մարման գործակիցների արժեքները: Յույց է տրված, որ պրոպարգիլային ամիններում գործում է ներմուկեկուլային p-π էլեկտրոնային փոխազդեցություն, որը խիստ իջեցնում է ագետիլենային կապի ինտենսի-

վորթյունը, նավթիլ- և հիդրօքսիմեթիլտեղակալված պրոպարգիլային ամիններում եռակի կապը չի հայտնաբերվում:

Չորրորդային ամոնիումային աղերում նշված փոխազդեցության բացակայության հետևանքով ացետիլենային կապի ինտենսիվությունը որոշակի մեծանում է, իսկ հիդրօքսիմեթիլ տեղակալված պրոպարգիլային ամոնիումային աղերում փոխազդեցությունը գործում է թթվածնի չընդհանրացված էլեկտրոնային զույգի հաշվին:

OSCILLATION FREQUENCIES AND THE INTENSITY OF $C\equiv C$ BOND ABSORPTION BANDS IN SOME FUNCTIONALLY SUBSTITUTED β , γ -ACETYLENE AMINES AND THEIR AMMONIUM COMPOUNDS

F. S. KINOYAN

The experimental molar extinction values of triple bonds in 3-vinyl-, methyl(m-), chlorine (m-, n-), aryl-, naphthyl-, hydroxymethyl- substituted propargyl amines and some of their quarternary ammonium salts have been obtained. It is shown that intramolecular p- π interaction works in amines, which greatly degrades the intensity of acetylenic bond. No triple bonds has been observed in naphthyl- and hydroxymethyl substituted propargyl amines. In quarternary ammonium salts where above-mentioned intramolecular interaction is not available the intensity of acetylenic bond is increased. In hydroxymethyl substituted ammonium salts the interaction occurs at the expence of non-shared oxygen electron pairs.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мушегян А.В., Кинойан Ф.С. // Арм.хим.ж., 1972, т.25, №1, с. 3.
- [2] Кинойан Ф.С., Мхитарян Г.Р., Бадамян Ш.О. // Арм.хим.ж., 1974, т.27, №4, с.283.
- [3] Кинойан Ф.С., Мушегян А.В., Чухаджян Э.О. // Арм.хим.ж., 1974, т.27, №11, с.923.
- [4] Григорян Дж.В., Галоян А.М., Кинойан Ф.С., Бабаян А.Т. // Арм.хим.ж., 1986, т.39, №5, с.306.
- [5] Кинойан Ф.С. Химия неопределённых соединений, вып. II, Изд. "Гитутюн" НАН РА, 1994, с.173.
- [6] Гастилович Е.А., Шигорин Д.Н. // Усп. химии, 1973, т. 42, вып.8, с.1353.
- [7] Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, М., Мир, 1971, с.88.
- [8] Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений, М., Мир, 1965, с.73.