

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №4, 2006 Химический журнал Армении

УДК 543.422.4 + 547.316.4

**ИССЛЕДОВАНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В
ПРОПАРГИЛОВЫХ АМИНАХ И ИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ
АММОНИЕВЫХ СОЛЯХ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ**

Փ. Տ. ԿԻՈՅԱՆ

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 22 IX 2006

Изучены ИК спектры ряда пропаргильных аминов и соответствующих аммониевых солей как в присутствии, так и в отсутствие растворителя. Показано, что вследствие существования межмолекулярной водородной связи между π -электронной системой тройной связи с атомом водорода при sp -гибридизованного атоме углерода наблюдается понижение частоты колебания тройной связи ν_{CN} в аминах на 20-30 см^{-1} , а в солях на 60-150 см^{-1} .

Табл. 1, библиограф. ссылки 12.

Физические и химические свойства соединений ацетиленового ряда в значительной степени определяются внутри- и межмолекулярными электронными взаимодействиями.

Подвижность водорода у sp -гибридизованного атома углерода и в особенности π -электронной системы тройной связи является фактором, определяющим реакционную способность ацетиленовых соединений. Ранее нами были получены данные, свидетельствующие о наличии внутримолекулярного p - π взаимодействия свободных неподеленных электронных пар гетероатомов (N, O) с π -электронной системой тройной связи в ацетиленовых соединениях [1-3].

В литературе имеется также ряд работ, посвященных изучению зависимости величины сдвига полосы ($\Delta\nu_{\text{CN}}$) при образовании водородной связи от структуры молекулы R-C(CN) и от растворителя ИК спектральными методами [5-12].

В настоящей работе нами были исследованы инфракрасные спектры поглощений некоторых аминов и их четвертичных аммониевых солей с концевой ацетиленовой группировкой.

Известно что характерные частоты валентных и деформационных колебаний $\nu \text{C}\equiv\text{C}$ группировки и $\text{C}\equiv\text{CH}$ ($\nu \equiv \text{CH}$ и $\delta \equiv \text{CH}$) ацетиленовых производных находятся в области спектра, свободной от колебаний большинства других фрагментов (функций) многоатомных молекул, а именно, 2140-2100, 3310-3300, 680-610 см^{-1} , соответственно [4]. В таблице приводятся данные об изменениях частот валентных и деформационных колебаний ацетиленовых групп некоторых моноацетиленовых соединений как в отсутствие растворителя, так и в растворах (CCl_4 , CHCl_3).

Таблица

Частоты ν (см^{-1}) валентных $\nu \equiv \text{CH}$, $\nu \text{C}\equiv\text{C}$ и деформационных $\delta \equiv \text{CH}$ колебаний некоторых моноацетиленовых аминов и их четвертичных аммониевых солей

N	Соединение	Частоты колебаний, см^{-1}		
		валентные		деформацион- ные
		$\nu \equiv \text{CH}$	$\nu \text{C}\equiv\text{C}$	$\delta \equiv \text{CH}$
1	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	3290*	2080	640
т	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	3280*	2100	640
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	3320**	2100	630, 650
3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH})_2$	3290* 3310**	2100 2100	610, 640 630, 650
4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})(\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH})$	3290*	2100	650
5	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	3290*	2090	640
6	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ Br^-	3150*	2100	630
7	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})(\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH})$ Br^-	3180*	2100	680
8	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH})(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5)$ Br^-	3160* 3300**	2100 2110	680 660, 680
9	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}^+(\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH})(\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH})$ Br^-	3180* 3180**, 3300**	2100 2110	660 660
10	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH})(\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CHCH}_2\text{OH})$ Br^-	3240*	2110	670

* без растворителя

** в растворителе

В исследуемых соединениях заместители у атома азота варьируются. В инфракрасных спектрах изучаемых пропаргиловых аминов без растворителя наблюдается полоса ацетиленовой связи C-H с частотой 3290-3280 см^{-1} , в то время как в растворах CCl_4 эта полоса смещается до обычного значения (3320-3310 см^{-1}).

Полосы валентных колебаний тройной связи также смещаются при разбавлении в сторону более высоких частот (2080-2100 см^{-1}).

Интересные закономерности наблюдаются при изучении спектров четвертичных аммониевых солей, содержащих монозамещенные ацетиленовые группировки. Как видно из таблицы, во всех случаях в отсутствие растворителя частота $\equiv\text{CH}$ связи находится в пределах 3240-3150 см^{-1} , в то время как в хлороформных растворах изучаемых солей эта частота повышается и при концентрации 5% и ниже достигает 3300 см^{-1} .

Нами обнаружено, что в хлороформном растворе соли 9 при концентрации 5-10% в ИК спектре имеются две полосы ($\nu\equiv\text{CH}$) 3300 и 3180 см^{-1} , что свидетельствует, по-видимому, о наличии ассоциированного и свободного состояний изучаемой соли. У всех исследуемых пропаргильных аминов и их четвертичных аммониевых солей деформационные колебания группы (CH находятся в области 680-640 см^{-1} , однако при концентрации 5% полосы $\delta\equiv\text{CH}$ расщепляются и появляются две полосы при 650 и 630 см^{-1} . Таким образом, полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют об образовании специфической межмолекулярной водородной связи с участием связи π -электронной системы $\text{C}\equiv\text{C}$ (донорной группы) и атома водорода (акцепторной группы (CH), что приводит к смещениям порядка 30-20 см^{-1} в спектрах пропаргиловых аминов и 150-60 см^{-1} – четвертичных солей.

Таким образом, наблюдаемое при ИК спектральном исследовании пропаргиловых аминов и их четвертичных аммониевых солей в инертных растворителях значительно большее смещение полос поглощений $\nu\equiv\text{CH}$ в случае последних, безусловно, объясняется большей протонной подвижностью *sp*-гибридизованного атома водорода.

Экспериментальная часть

ИК спектры изучаемых аминов и их четвертичных аммониевых солей сняты на двухлучевом спектрофотометре «Specord UR-75».

Частоты полос поглощений связи $\text{C}\equiv\text{CH}$ аминов измерялись в отсутствие растворителя и в растворе CCl_4 , а четвертичных солей – в таблетках KBr, вазелиновом масле и растворах хлороформа с концентрацией 5-10% при толщине d 0,0105 мм.

**ԻՎ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱՅԻ ՄԵԹՈԴՈՎ ՄԻՋՍՈՒԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՋՐԱՄՆԱԿԱՆ
ԿԱՊԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐՈՒՄ
ԵՎ ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐՈՒՄ**

Ֆ. Ս. ԶԻՆՈՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են մի քանի պրոպարգիլային ամինների և չորրորդային ամոնիումային աղերի ԻՎ սպեկտրները առանց լուծիչի և լուծիչներում: Ցույց է տրվել, որ գործում է միջմոլեկուլային ջրածնական կապ եռակի կապի π -էլեկտրոնային համակարգի և ջրածնի ատոմի միջև, որի հետևանքով ամիններում $C\equiv CH$ եռակի կապի հաճախականությունը նվազում է 20-30 սմ⁻¹-ով, իսկ համապատասխան չորրորդային ամոնիումային աղերում՝ 60-150 սմ⁻¹:

**INVESTIGATION OF INTERMOLECULAR H-BOND BY IR-SPECTRAL
METHOD IN PROPARGYLIC AMINES AND THEIR QUATERNARY
AMMONIUM SALTS**

F. S. KINOYAN

On the basis of IR spectral investigations of some propargylic amines and their quaternary ammonium derivatives we have concluded existing of intermolecular H-bonds between acetylenic hydrogen and of triple bond π -electrons system.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Киноян Ф.С., Мушегян А.В., Чухаджян Э.О.* // Арм.хим.ж., 1974, т.27, №11, с.923.
- [2] *Киноян Ф.С.* Химия гетероциклических соединений, вып. II. Изд. "Титутюн" НАН РА, 1964, с.173.
- [3] *Киноян Ф.С.* // Арм.хим.ж., 2005, т.58, №1-2, с.103.
- [4] *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., Мир, 1971, с.85
- [5] *Шигорин Д.Н., Шемякин М.М., Колосов М.Н.* // Изв.АН СССР, отд.хим.наук, 1958, №9, с.1133.
- [6] *Шувалова У.В.* // Оптика и спектроскопия, 1959, №6, с.696.
- [7] *Шигорин Д.Н., Шемякин М.М., Колосов М.Н., Рябчикова Т.С.* // В сб. "Строение вещества и спектроскопия", Изд. АН СССР, М., 1960, с.36.
- [8] *Фаворская Т.А., Сергиевская О.В.* // ЖОХ, 1960, т.30, с.132.
- [9] *West R., Kreihacel Ch.* // J.Am.Chem.Soc., 1961, v.83, p.765.
- [10] *Елсаков Н.В., Петров А.А.* // Оптика и спектроскопия, 1964, №16, с.148.
- [11] *Гасилович Е.А., Жукова К.В., Шигорин Д.Н., Ярош О.Г., Акнурин И.С.* // Оптика и спектроскопия, 1970, т.29, вып.1, с.41.
- [12] *Воронков М.Г., Шергина Н.И., Ярош О.Г., Страшников Н.В., Иванова З.Г.* // ЖОХ, 1975, т.45, вып.10, с.2194.