

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 64, №4, 2011 Химический журнал
Армении

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.422.4 + 547.316.4

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ
АЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ
И ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ МЕТОДОМ
ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Փ. Տ. ԿԻՈՅԱՆ

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Институт органической химии
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
E-mail: nanraifok54@mail.ru

Поступило 30 V 2011

Изучены особенности водородных связей в ряду диметил-2-винилпропаргилоксипропиламинов, активированных в α -положении электроноакцепторными заместителями, а также четвертичных аммониевых солей сходного строения. Установлено, что последние, а также 4-диметиламино-2,2-диметил-5-(пропин-2-инилокси)метилгепт-6-ен-3-он образуют межмолекулярные димерные ассоциаты с участием водорода у *sp*-гибридизованного атома углерода концевой ацетиленовой группировки с π -электронами $C\equiv C$ тройной связи другой молекулы.

Табл. 1 и библи. ссылок 7.

Ацетилен и его монозамещенные производные из-за особенностей электронного строения могут вступать во внутри- и межмолекулярные взаимодействия, которые четко проявляются в колебательных спектрах [1]. В литературе имеется ряд работ, посвященных ИК-спектральным исследованиям моноацетиленовых соединений, образующих межмолекулярные водородные связи как между собой, так и с некоторыми гетероатомсодержащими растворителями $=CH\cdots X$ ($X=O<$, $O=C<$, $-N$ и т.д.) [2-5].

Ранее нами было показано, что в инфракрасных спектрах как моноацетиленовых производных аминов и аммониевых солей, так и фос-

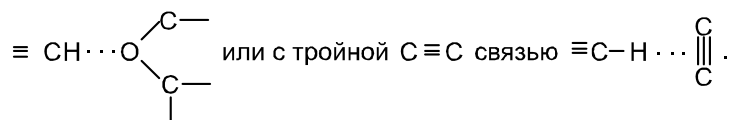
фониевых солей наблюдаются смещения частот полос поглощения $\nu_{\text{C-H}}$ группы. На основании экспериментально полученных спектральных данных нами было высказано предположение об образовании специфических водородных связей между молекулами моноацетиленовых производных с участием атома водорода одной $\nu_{\text{C-H}}$ группы с π -электронным облаком другой, вследствие чего ($\nu_{\text{C-H}}$ смещается примерно на $160\text{--}150\text{ см}^{-1}$ [6, 7].

В продолжение этих исследований в данной работе нами изучены ИК-спектры ряда активированных в (-положении электроноакцепторными заместителями диметил-2-винилпропаргиллоксипропиламинов **1-4** (табл.), а также четвертичных аммониевых солей **5-8** сходного строения (табл.). По ходу изучения ИК-спектров исследуемых соединений нами особое внимание уделялось изменениям частот поглощений валентных и деформационных колебаний ν_{CH} , $\nu_{\text{C=C}}$, $\nu_{\text{C=N}}$, $\nu_{\text{C=O}}$ и $\nu_{\text{C-O-C}}$ связей.

В таблице приводятся некоторые данные характеристических частот колебаний вышеприведенных группировок как в отсутствие растворителя, так и в хлороформных растворах. Так, в области колебаний связи $\nu_{\text{C-H}}$ в спектрах жидких аминов **2-4** (табл.) наблюдаются интенсивные полосы при $3295\text{--}3290\text{ см}^{-1}$. В отличие от этого в амине **1** (табл.) имеется полоса валентных $\nu_{\text{C-H}}$ колебаний пониженной частоты при 3250 см^{-1} , а также выявлена зависимость величины сдвига полосы поглощения $\Delta\nu_{\text{C-H}}$ при образовании водородной связи от структуры исследуемого ацетиленового соединения. В то же время при уменьшении концентрации исследуемого амина **1** (табл.) в растворе наблюдаются смещение равновесия в сторону увеличения $\nu_{\text{C-H}}$ до обычного значения (3300 см^{-1}) и увеличение ее относительной интенсивности.

В ИК-спектрах всех приведенных моноацетиленовых аммониевых солей **5-8** (табл.) полосы валентных колебаний ν_{CH} смещены и также имеют пониженные частоты при $3180\text{--}3160\text{ см}^{-1}$.

Полосы поглощений деформационных колебаний группы $\delta_{\text{C-H}}$ находятся в области $640\text{--}610\text{ см}^{-1}$ и только в амине **1** (табл.) в хлороформном растворе имеет место расщепление $\delta_{\text{C-H}}$ на две полосы при 640 см^{-1} и 610 см^{-1} . Смещение полосы $\nu_{\text{C-H}}$ может быть вызвано межмолекулярной ассоциацией за счет водородных связей между этинильным атомом водорода с кислородом карбонильной группы $\nu_{\text{C-H}}\cdots\text{O}=\text{C}$, кислородом эфирной группы

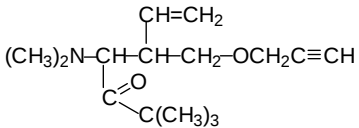
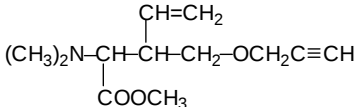
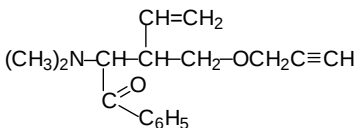
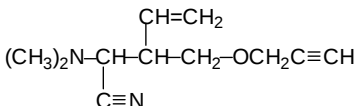
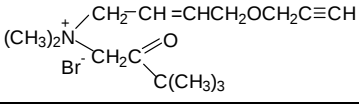
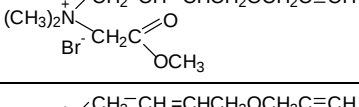
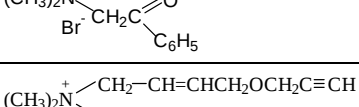
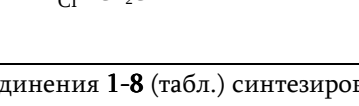


Чтобы установить природу реально имеющего место электронного взаимодействия, нами изучена концентрационная зависимость в хлороформном растворе в каждом из этих случаев. Установлено, что валент-

ные колебания полос C=O и C-O-C группировок не зависят от концентрации взятого раствора, однако полосы поглощений ν_{CH} меняются в зависимости от концентрации и в 5% растворах имеют характерную частоту при 3300 см^{-1} , а ν_{CH} с низкой частотой отсутствует и проявляется в виде выступа на основной полосе.

Таблица

Характеристические частоты поглощений в ИК-спектрах моноацетиленовых аминов и их аммониевых солей

Соединение	Частоты колебаний, см^{-1}				
	валентных				деформа- ционных
	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=O}\equiv\text{C}}$	δ_{CH}
1 	3250* 3295**	2095* 2100**	1700** 1700**	1080* 1080**	610* 610**, 640**
2 	3295*	2100*	1730*	1100*	630*
3 	3290*	2100*	1670*	1080*	640*
4 	3290*	2100* 2220*	—	1090*	640*
5 	3160*	2095*	1700*	1060*	640*
6 	3180* 3300**	2100* 2105**	1730* 1730**	1080* 1080**	640* 640**
7 	3180*	2090*	1670*	1070*	640*
8 	3170* 3280**	2095* 2230* 2100** 2230**	—	1080* 1080**	640* 640**

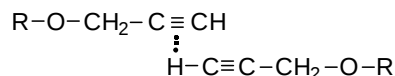
Соединения **1-8** (табл.) синтезированы в рамках темы 11В-1d024 Манукян М.О.

* – без растворителя; ** – в CHCl_3 .

Поглощение, вызванное валентными колебаниями связей V_{C-C} , наблюдается при 2100-2090 $см^{-1}$ со слабой интенсивностью и в растворе также смещается, но очень мало, при разбавлении в сторону более высоких частот от 2090 до 2105 $см^{-1}$.

Таким образом, при исследовании методом ИК-спектроскопии моноацетиленового амина **1** (табл.) и аммониевых солей различного строения $R-O-CH_2C\equiv CH$ **5-8** (табл.) выявлены смещения и изменения частот и интенсивностей полос поглощения валентных колебаний $=CH$ и $C\equiv C$ групп, характерные для ацетиленовых связей. Смещение максимума полосы поглощения группы $V_{=CH}$ в амине **1** (табл.) $\Delta V_{=CH} = 45\text{ }см^{-1}$, а в аммониевых солях – $\sim 140-120\text{ }см^{-1}$.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что смещение полос поглощения тройной связи $V_{=CH}$ и $V_{C\equiv C}$ в колебательных спектрах моноацетиленовых производных строения $R-O-CH_2C\equiv CH$ связано с межмолекулярным взаимодействием молекул с участием π -электронов $C\equiv C$ связи (донорной группы) и подвижного атома водорода $=CH$ (акцепторной группы) π -комплексов по схеме:



Мерой кислотности веществ **1, 5-8** (табл.) и ранее исследованного ряда пропаргиловых аминов и аммониевых солей [6], а также фосфониевых солей [7] можно принять смещение частот валентного колебания $\Delta V_{=CH}$.

Таким образом, полученные нами результаты в работе [6], посвященные изучению пропаргиловых аминов и аммониевых солей линейного строения, и результаты настоящего исследования свидетельствуют о том, что наблюдающееся различие смещений $\Delta V_{=CH}$ в исследуемых ацетиленовых аминах и аммониевых солях сходного строения, вызванное образованием межмолекулярных водородных связей, возможно, обусловлено не только электронными, но и стерическими факторами.

Экспериментальная часть

ИК-спектры изучаемых сложных моноацетиленовых аминов и их аммониевых солей с различными заместителями сняты на спектрофотометре "Specord UR-75" в области 4000-400 $см^{-1}$.

Частоты полос поглощений связей $=CH$, $C\equiv C$, $C\equiv N$, $C=O$, $C-O-C$ аминов измерялись в виде их жидких микрослоев в отсутствие растворителя, а аммониевых солей – в тонком слое взвесей в вазелиновом масле и в таблетках с KBr . ИК-спектры амина **1** (табл.) и аммониевых солей **6,8** снимали в хлороформном растворе с концентрацией 5-10% при толщине кюветы 0,0111 мм.

ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ԱՂԵՐԻ ՍՈՆՈՏԵՂԱԿԱԿՎԱԾ ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ
ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ ԻՎ-ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԿ
ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ֆ. Ս. ԿԻՆՈՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են տարբեր տեղակալիչներով մոնոացետիլենային մի շարք ամինների և նրանց ամոնիումային աղերի ջրածնական կապերի յուրահատկությունները: ԻՎ-սպեկտրալ հետազոտությունն իրականացվել է ինչպես քլորոֆորմի լուծույթում, այնպես էլ առանց լուծիչի:

Ցույց է տրվել, որ նրանք առաջացնում են միջմոլեկուլային ջրածնական կապեր եռակի կապերի π -էլեկտրոնային համակարգի և շարժուն ջրածնի ատոմի միջև, որի հետևանքով ամին 1-ում (աղյուսակ) V_{CH} կլանման հաճախականությունը շեղված է $\Delta V=45$ սմ⁻¹, իսկ չորրորդային ամոնիումային աղերում այն նվազում է 140-120 սմ⁻¹:

RESEARCH OF MONOSUBSTITUTED ACETYLENIC DERIVATIVES
OF TERTIARY AMINES AND QUATERNARY AMMONIUM SALTS COMPLEXES
BY SPECTROSCOPIC METHOD

F. S. KINOYAN

The Scientific Technological Center
of Organic and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
Institute of Organic Chemistry
26, Azatutian Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: nanraifok54@mail.ru

The H-bonds peculiarities of some monoacetylenic amines and their ammonium derivatives have been investigated. IR-spectral research was realized in chloroform solution and without solvent also.

It has been shown that the indicated compounds form intermolecular H-bonds between π -electrons of triple bonds and mobile hydrogen atom, because of that in compounds 1 (tabl.) V_{CH} absorption frequency decreases by 45 cm^{-1} , and in all ammonium salts – by 140-120 cm^{-1} .

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., Мир, 1971, с. 308.
- [2] Гасилович Е.А., Шигорин Д.Н., Комаров Н.В. // Оптика и спектроскопия, 1964, вып. 1, т.16, с. 46.
- [3] Лунева Л.К. // Успехи химии, 1967, т. 36, с. 1140.
- [4] Шостаковский М.Ф., Фролов Ю.Л., Засядко О.А., Борисова А.И., Филиппова А.Х. // Изв. АН СССР, сер.хим., 1968, с. 2229.
- [5] Иванова Н.А., Фролов Ю.Л., Ляшенко Г.С., Филиппова А.Х., Борисова А.И., Воронков М.Г. // Изв. АН СССР, сер.хим., 1974, 11-3, с. 84.
- [6] Киноян Ф.С. // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, 14, с.151.
- [7] Киноян Ф.С. // Хим. ж. Армении, 2010, т. 63, 14, с.531.