

Г. Д. БАГРАТИШВИЛИ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ
В АМИНОАЗОСОЕДИНЕНИЯХ В СВЯЗИ С ИХ СТРОЕНИЕМ
МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ**

(Представлено академиком В. М. Родионовым 1 II 1954)

По вопросу о строении аминокзосоединений (так же как и оксикзосоединений) имеются самые противоречивые взгляды. По способу получения и по многим химическим свойствам они представляются как истинные азосоединения. Однако есть ряд фактов, которые не укладываются в рамках обычного азостроения (¹⁻⁵).

В настоящее время по строению аминокзосоединений самым популярным является представление о таутомерии между азонидной и хинонгидразонными формами (^{2, 6, 7}). Имеются существенные отличия в физико-химическом поведении между *o*- и *n*-изомерами аминокзосоединений (^{1, 8, 9}). Решение этого вопроса находится в тесной связи с проблемой различных типов водородной связи.

Настоящая работа посвящена исследованию химического строения аминокзосоединений в связи с вопросом таутомерии и влияния водородной связи на свойства этих соединений.

Инфракрасные спектры поглощения получены на отечественном спектрометре ИКС-1 с призмой из LiF и фотоэлектрооптическим усилителем.

В расплавленном состоянии спектр α -нафтиламина состоит из трех полос, из которых 3387 и 3463 см⁻¹ относятся к симметричному и антисимметричному валентным колебаниям группы NH₂, а полоса 3212 см⁻¹ — к обертому деформационного колебания NH₂ (2 σ), усиленному посредством резонанса Ферми. В кристаллическом состоянии повторяются эти полосы и появляется новая полоса 3335 см⁻¹, повидимому принадлежащая группе NH, но участвующей в другой водородной связи N—H...N. Действительно, методом рентгеновского структурного анализа в кристалле метиламина установлены два расстояния N—H...N 3,18 и 3,27 Å, соответствующие двум различным водородным связям N—H...N в кристалле (¹⁰).

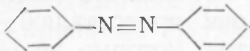
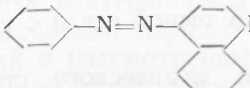
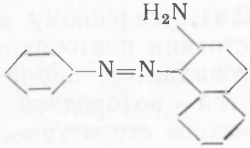
При переходе к разбавленному раствору α -нафтиламина в бездипольном растворителе три полосы, встречающиеся в спектре расплава, сохраняются, однако, имеют более коротковолновые значения, что объясняется уменьшением межмолекулярного взаимодействия.

В растворителях с полярными группами (ацетон, диоксан, пиридин) спектр α -нафтиламина смещается в длинноволновую сторону при сохранении числа полос, что указывает на образование водородной связи между нафтиламином и растворителем.

Спектры *n*-аминоазобензола (III) и 1-бензолазо-4-нафтиламина (IV) являются аналогами спектров нафтиламина и воспроизводят все изменения спектров последних в различных растворителях и агрегатных состояниях. Это приводит к заключению, что исследованные *n*-аминоазосоединения как бензольного, так и нафталинового ряда являются истинными азосоединениями и, по крайней мере в условиях наших опытов, не содержат хинонгидразонной формы. Это заключение подтверждается также идентичностью спектров аминокзосоединений как бензольного, так

и нафталинового рядов. Кроме того, хинонгидразонная форма должна была бы содержать полосу $=NH$ с высокой частотой, что в наших случаях нигде не было обнаружено.

Таблица 1

№№ п. п.	Вещество и растворитель	Частоты * группы NH в $см^{-1}$
I	Анилин жидкость То же + CCl_4	3220 (10); 3357 (10); 3440 (10) 3290 (10); 3410 (10); 3490 (10)
II	α -Нафтиламин кристаллич. То же расплав То же + CCl_4 (1:100) То же + ацетон (1:80) То же + диоксан (1:20) То же + пиридин (1:20)	3210 (8); 3335 (10); 3380 (9); 3455 (5) 3212 (5); 3387 (10); 3463 (5) 3220 (0); 3395; 3475 3253; 3366; 3443 3254 (4); 3362 (10); 3442 (4) 3217; 3335
III	 кристал- лич. То же расплав То же + CCl_4 (1:150) То же + диоксан (1:20) То же + пиридин (1:20)	3208 (6); 3350 (10); 3375 (10); 3460 (8) 3209 (4); 3378 (10); 3468 (7) 3210; 3400; 3484 3250 (5); 3360 (10); 3443 (3) 3195; 3327
IV	 кристал- лич. То же расплав То же + CCl_4 (1:150) То же + бензол (1:100) То же + ацетон (1:80) То же + диоксан (1:20) То же + пиридин (1:20)	3206 (9); 3323 (10); 3372 (8); 3450 (7) 3216 (4); 3384 (10); 3468 (6) 3227; 3396 3470 3228; 3388; 3472 3259; 3368; 3450 3255 (6); 3363 (10); 3447 (3) 3199; 3341
V	 кристаллич. То же расплав То же + CCl_4 (1:100) То же + бензол (1:50) То же + диоксан (1:20) То же + пиридин (1:20)	3225 (1); 3421 (10) 3235 (3); 3437 (10) 3220; 3460 3223; 3450 3244 (2); 3387 (10) ~3137; 3306

* В скобках указаны интенсивности, определенные качественно.

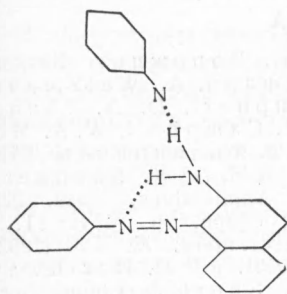
В отличие от *n*-ряда, 1-бензолазо-2-нафтиламин (V) во всех растворителях и агрегатных состояниях показывает наличие только двух полос: 3460 и 3220 $см^{-1}$ (в растворе CCl_4), причем первая полоса интенсивная и острая, как обычная NH, а вторая диффузная и очень слабая; отношение интенсивностей примерно 10:1 (см. рис. 1). Слабая полоса 3220 $см^{-1}$ характеризует связь N—H, участвующую в образовании внутримолекулярной водородной связи, а интенсивная полоса 3460 $см^{-1}$ характеризует N—H, участвующую в образовании слабой межмолекулярной водородной связи.

Отнесение слабой и диффузной полосы 3225 $см^{-1}$ к группе N—H, участвующей в образовании внутримолекулярной водородной связи, доказывается тем, что она почти совсем не зависит от агрегатного состоя-

ния, от типа растворителя (за исключением пиридина) и концентраций, что характерно для внутримолекулярной водородной связи. В нашем случае самая прочная водородная связь образуется в бездипольных растворителях. В этих случаях (особенно в CCl_4) внутримолекулярная водородная связь практически свободна от внешних влияний. В кристаллическом состоянии в расплаве и, особенно, в диоксане сказывается возмущающее влияние соседних молекул и полярных групп растворителя, что сопровождается относительным ослаблением водородной связи, выражающемся в маленьком смещении полосы поглощения группы $\text{N}—\text{H}$ в сторону коротких длин волн (3244 см^{-1} в диоксане вместо 3220 см^{-1} в CCl_4). Подобный ход частот в зависимости от растворителя характерен именно для внутримолекулярной водородной связи. Полоса группы $\text{N}—\text{H}$, участвующей в образовании внутримолекулярной водородной связи в разбавленном растворе пиридина, широкая с частотой $\approx 3137 \text{ см}^{-1}$. Снижение частоты 3220 см^{-1} до 3137 см^{-1} , повидимому, вызвано образованием межмолекулярной водородной связи другой группой NH с сильно основным азотом кольца пиридина (см. рис. 2), что вызывает заметное понижение частоты $\text{N}—\text{H}$, участвующей в образовании внутримолекулярной водородной связи. Подобные типы внутримолекулярной водородной связи предложены для 1-аминоакридина и 8-аминохинолина ⁽¹²⁾.

Особенности проявления внутримолекулярной водородной связи в колебательных спектрах (резкое смещение, слабая интенсивность и сильное размытие полосы) характерны для соединений с внутримолекулярной водородной связью, включенной в систему с сильным π -электронным взаимодействием, и рассмотрены Д. Н. Шигориным ^(13, 14). Понижение интенсивности полос групп $\text{N}—\text{H}$, $\text{O}—\text{H}$, участвующих в образовании такого рода внутримолекулярной водородной связи, повидимому, объясняется уменьшением полярности связи.

Наличие только двух полос $\text{N}—\text{H}$ в о-аминоазосоединениях существенно. Симметричная группа $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ характеризуется тремя полосами —



симметричное и антисимметричное колебания группы NH_2 и обертона деформационного колебания NH_2 , усиленного ферми-резонансом. Повидимому, сильное участие одной NH -связи в образовании внутримолекулярной водородной связи изменяет динамические и кинематические коэффициенты этой связи, что должно сопровождаться снятием симметрий группы



. Тогда спектр подобной группы будет

характеризоваться наличием только двух полос, соответствующих отдельным связям $\text{N}—\text{H}$, а не группе NH_2 в целом. С подобным проявлением встречаемся и в димере индоанилинового красителя. Конечно, не всякое участие связи $\text{N}—\text{H}$ в образовании внутримолекулярной водород-

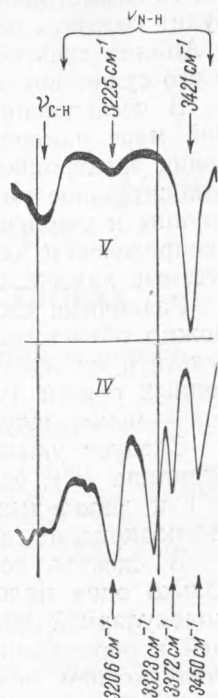


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения в области валентных колебаний групп NH_2 -соединений IV и V (см. табл. 1). По оси ординат отложено отношение $1/I_0$

ной связи или двойников будет вести к нарушению симметрии. Если эти водородные связи относительно слабы или компенсируются включением другой группы NH в сильной межмолекулярной водородной связи, то симметричная группа NH_2 будет сохраняться и спектр этой группы будет состоять из обычных трех полос (¹¹, ¹²).

Анализ спектров 1-бензолазо-2-нафтиламина (V) приводит к выводу о его существовании в виде азосоединения.

В исследованных аминоказосоединениях свойства азогруппы в сильной мере изменены в результате взаимного влияния атомов. Рассмотрение электронного взаимодействия атомов в этих случаях показывает относительное уменьшение электронной плотности у атома азота азогруппы и увеличение ее на азоте азогруппы (¹⁸). Этими изменениями в распределении электронной плотности в молекуле можно объяснить известные химические и физические свойства аминоказосоединения.

Различные свойства аминоказосоединений *o*- и *n*-рядов, повидимому, можно объяснить соответствующим изменением природы групп в результате их взаимного влияния и наличием неодинаковых типов водородных связей (у *o*-производных внутримолекулярной, а у *n*-изомеров — межмолекулярной).

Следует указать, что существовало мнение о таутомерии 9-аминоакридина (¹⁵), однако исследование инфракрасных спектров поглощения (¹²) и дипольных моментов (¹⁶) установило его строение как чистого аминокридина, а не акридонимина.

В спектре дейтерозамещенного *o*-аминоказосоединения присутствует только одна полоса группы N—D, участвующая в образовании межмолекулярной водородной связи. Отсутствие полосы N—D, участвующей в образовании внутримолекулярной водородной связи, обусловлено затруднением обмена этой связи. Это, повидимому, можно объяснить большой энергией активаций обмена связи, включенной во внутримолекулярную водородную связь. Действительно, обмен такого атома водорода должен сопровождаться разрывом внутримолекулярной водородной связи, существенно влияющим на энергию системы в целом, что особенно невыгодно энергетически для соединений с таким сильным π -электронным взаимодействием, как аминоказосоединения (¹⁴).

Наше заключение о строении аминоказосоединений подтверждается исследованиями электронных спектров поглощения, появившихся недавно (¹⁷). Исследование аминоказосоединений в области двойных связей с призмой из NaCl показало наличие двух полос примерно 1410 и 1550 см^{-1} , которые можно отнести к связи —N=N—.

Выражаю благодарность Д. Н. Шигорину за постановку вопроса и руководство работами.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
8 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. A. Lawson, Ber., 18, 796, 2422 (1885). ² Н. Н. Ворожцов, Бисульфидные соединения азо-красителей, 1916. ³ E. Bergmann, A. Weizmann, Trans. Farad. Soc., 32, 1318 (1936). ⁴ T. W. Campbell, D. A. Young, M. T. Rogers, J. Am. Chem. Soc., 73, 5789 (1951). ⁵ T. W. Campbell, W. A. McAllister, M. T. Rogers, ibid., 75, 864 (1953). ⁶ С. Ф. Филиппичев, ДАН, 73, 731 (1950); Химия и технология азо-красителей, М., 1938. ⁷ K. Saunders, The Aromatic Di-azo-compounds and their Technical Applications, 1949, 225. ⁸ Б. М. Богословский, Текст. пром., № 2—3 (1945); Сборн. тр. МТИ, 11, 50 (1948). ⁹ Б. М. Богословский, Ф. И. Седов, Текст. пром., № 1, 31 (1952). ¹⁰ M. Atoji, W. N. Lipscomb, Acta Cris., 6, 770 (1953). ¹¹ D. Harthway, S. Flett, Trans. Farad. Soc., 45, 818 (1949). ¹² L. N. Short, J. Chem. Soc., 1952, 4584. ¹³ Д. Н. Шигорин, ЖФХ, 27, 554 (1953). ¹⁴ Д. Н. Шигорин, Изв. АН СССР, сер. физ., 17, 596 (1953). ¹⁵ А. В. Карякин, А. М. Григоровский, Н. Г. Ярославский, ДАН, 67, 697 (1949). ¹⁶ З. В. Пушкарёва, З. Ю. Кокошко, ДАН, 93, 77 (1953). ¹⁷ M. Martynoff, C. R., 236, 87 (1953). ¹⁸ Д. Н. Шигорин, ЖФХ, 27, 1731 (1953).