

*Є. Л. Жукова, І. І. Шманько, Л. В. Маслова*

### ВПЛИВ СТРУКТУРИ КОМПЛЕКСІВ З ВОДНЕВИМ ЗВ'ЯЗКОМ НА КОЛИВАЛЬНИЙ СПЕКТР ГРУПИ $\text{NH}_2$

Відомий експериментальний матеріал дослідження інфрачервоних спектрів поглинання первинних амінів дає можливість зробити висновок про існування комплексів з водневим зв'язком як в чистих речовинах, так і в їх розчинах в протоноакцепторних розчинниках. Однак спектроскопічні характеристики таких зв'язків вивчені недостатньо із-за специфічності групи  $\text{NH}_2$ , яка полягає в тому, що в області валентних коливань проявляються дві смуги поглинання, що відповідають симетричним і антисиметричним коливанням. Утворення водневого зв'язку з участю одного або обох атомів водню по-різному впливає на частоту цих коливань.

Нам здається можливим, враховуючи високу характеристичність групи  $\text{NH}_2$  по частоті, теоретично розглянути питання про вплив водневого зв'язку на коливання в аміногрупі за допомогою розрахунку частот триатомної моделі. Необхідні для цього силові параметри вираховані із спектрів метиламіну, геометричні взяті із роботи [1]. Розглянуто дві моделі утворення водневого зв'язку з участю групи  $\text{NH}_2$  (рис. 1).

Характерне для водневого зв'язку пониження частоти валентних коливань одержується зменшенням квазіпружної сталої зв'язків  $\text{N}-\text{H}$ . Як видно із рис. 2, розглянуті нами моделі дають різні залежності частот валентних коливань від зміни силових характеристик аміногрупи. У першому випадку, коли в утворенні водневого зв'язку бере участь тільки один атом водню, спостерігається більш швидкий спад частоти симетричних коливань у порівнянні з частотою антисиметричних коли-

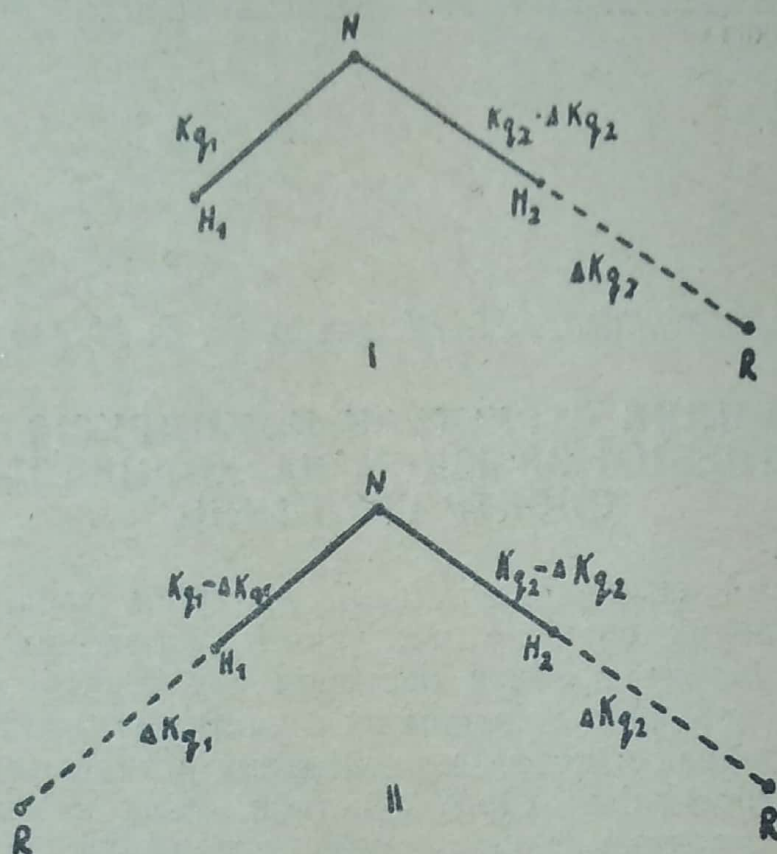


Рис. 1. Схеми розглянутих моделей:  
R — молекула розчинника з атомами O, N.

вань. Таким чином, критерієм утворення комплексів типу I слід вважати зростання різниці частот  $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$ . При утворенні комплексів типу II (одночасне зменшення квазіпружних сталей обох зв'язків N—H) спостерігається рівномірний спад частот обох коливань,  $\Delta\nu$  зберігає своє початкове значення з точністю до 3%. Слід зауважити, що подібні зміни силових характеристик зв'язків майже не впливають на значення частоти деформаційного коливання. Високочастотне зміщення смуги деформаційного коливання, що спостерігається при утворенні водневих зв'язків з участю групи NH<sub>2</sub>, можна одержати збільшенням квазіпружної сталої кута. Одержані нами закономірності збігаються з одержаними в роботі [2] для несиметричної моделі типу 1, а також з подібними розрахунками для молекули води [3].

Встановлені закономірності використовувались нами при інтерпретації інфрачервоних спектрів поглинання первинних амінів.

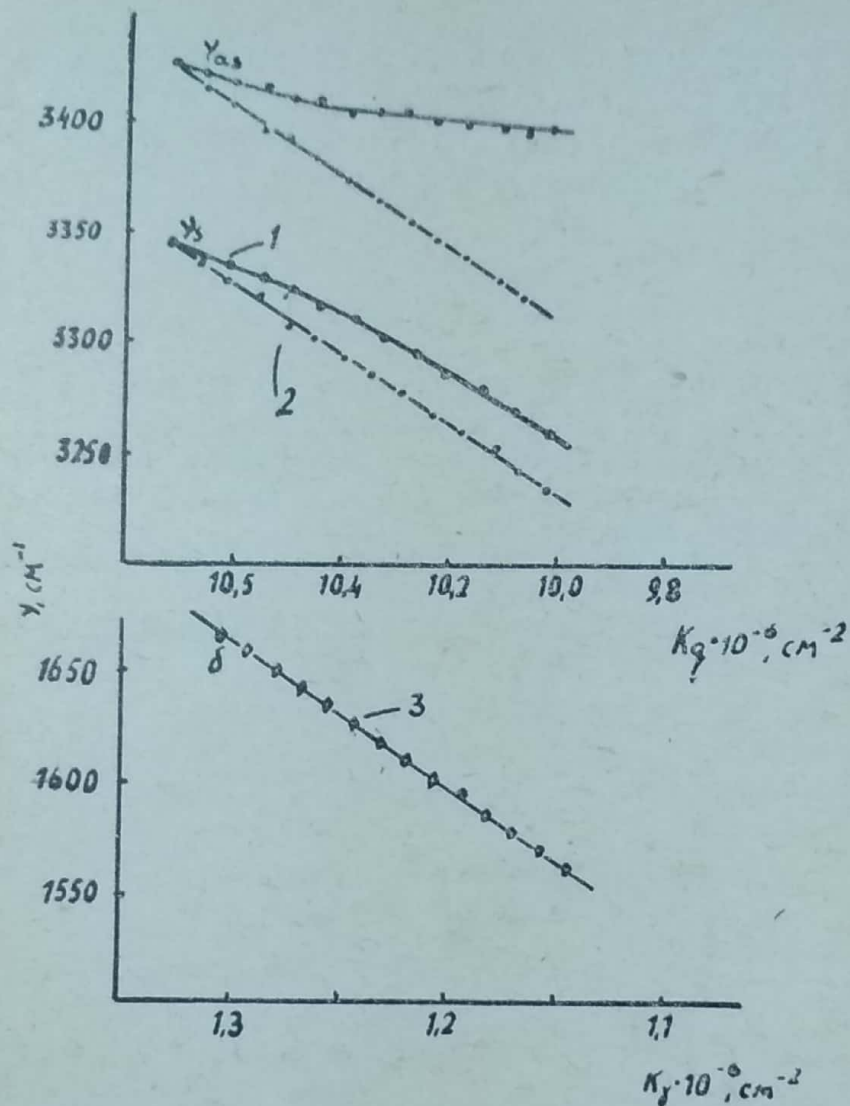


Рис. 2. Залежність частот коливань в групі NH<sub>2</sub> від силових характеристик зв'язків і кута:

1 — модель I; 2 — модель II; 3 — деформаційне коливання.

Таблиця

Частоти смуг поглинання групи NH<sub>2</sub> аніліну

Розчинник.	$\nu_s$	$\nu_{as}$	$\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$
CCl <sub>4</sub>	3393	3478	85
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N + CCl <sub>4</sub> (1:5)	3338	3465	127
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH + CCl <sub>4</sub> (1:5)	3324	3472	148
(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> O + CCl <sub>4</sub> (1:2)	3365	3472	107

На прикладі даних, наведених в таблиці, видно, що при розчиненні аніліну в протоноакцепторних розчинниках смуга симетричних коливань зміщена до менших ча-

стот сильніше, ніж смуга антисиметричних коливань. Така поведінка смуг, як підкреслювалось вище, характерна для комплексів типу 1. Аналогічну інтерпретацію спектра амінів пропонують і автори [4, 5].

#### ЛІТЕРАТУРА

1. М. Р. Ягудаев, Е. М. Попов, И. П. Яковлев, Ю. Н. Шейнкер, Изв. АН СССР, серия химическая, № 7, 1964.
2. H. Wolf, D. Staschewski, Z. Elektrochem., **60**, 140, 1962.
3. Г. В. Юневич, сб. «Оптика и спектроскопия», т. 2, Изд. АН СССР, М.—Л., 1963, стр. 223.
4. V. C. Farmer, R. H. Thomson, Spectrochim. Acta, **16**, 559, 1960.
5. A. G. Moritz, Spectrochim. Acta, **16**, 1176, 1960.