

УДК 546.273'161:547.1'117-36

О. М. Чеботарьов, М. В. Шестакова, С. В. Качан
Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова,
кафедра аналітичної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026

ВПЛИВ ЕЛЕКТРОНОДОНОРНОЇ ЗДАТНОСТІ НІТРОГЕНВІСНИХ ОРГАНІЧНИХ ОСНОВ НА ХАРАКТЕР ЗВ'ЯЗУВАННЯ В ЇХ ТЕТРАФТОРОБОРАТНИХ СОЛЯХ

Проведено ІЧ спектроскопічне дослідження тетрафтороборатів нітрогенвісних органічних основ. Встановлено, що основним фактором, який визначає особливості будови досліджуваних сполук, є електронодонорна здатність органічної основи (В): зі зменшенням pK_a вихідного аміну збільшується ступінь Н-зв'язування аніона та катіона, що приводить до збільшення ковалентної складової зв'язку в тетрафтороборатних сполуках.

Ключові слова: тетрафтороборати, нітрогенвісні органічні основи, ІЧ спектроскопія.

При взаємодії амінів з кислотами відбувається перехід протона від кислоти до основи й утворюються солі полярної будови $BH^+ \dots A^-$. У багатьох випадках при переході протона кислоти до атома нітрогену аміна зв'язок між катіоном і аніоном не залишається чисто іонним і поряд з електростатичною взаємодією між ними можуть відігравати роль і некулонівські сили. Найбільш застосовуваним методом оцінки повноти переходу протона від кислоти до основи є ІЧ спектроскопія. При цьому розглядається вплив водневого зв'язку, що утворюється, з

однієї сторони на положення смуги поглинання валентних коливань $\overset{+}{N}H$ групи катіона, а з іншого боку — на характер смуг поглинання аніона.

Дане дослідження присвячене вивченню впливу електронодонорної здатності органічних основ на характер зв'язування в їх тетрафтороборатних солях за допомогою ІЧ спектроскопії. Об'єктами дослідження були обрані тетрафтороборати наступних основ: бензтриазол (БТА, pK_a 1.61), о-фенілендіамін (о-ФДА, pK_a 4.52), м-фенілендіамін (м-ФДА, pK_a 4.88), п-фенілендіамін (п-ФДА, pK_a 6.04), анілін (Ап, pK_a 4.58), гексаметилентетрамін (ГМТА, pK_a 5.13), 8-оксихінолін (8-Ох, pK_a 4.91), піридин (Ру, pK_a 5.23), бензімідазол (БІА, pK_a 5.50), морфолін (Мр, pK_a 8.33), бензиламін (БА, pK_a 9.33), трет-бутиламін (тр-БА, pK_a 10.78), піперидин (ПП, pK_a 11.12). Належність цих сполук до різних класів органічних основ дозволила розширити діапазон значень pK_a від 1.61 для БТА до 11.12 у випадку ПП. Умови синтезу, ІЧ спектроскопічного дослідження і результати визначення складу досліджуваних сполук стали предметом детального обговорення [1, 2].

Результати ІЧ спектроскопічного аналізу досліджуваних тетрафтороборатів (табл.) однозначно свідчать про їх сольову природу: дані сполуки являють со-

бою іонні пари $\text{BH}^+ \dots \text{BF}_4^-$ із внутрімолекулярними (міжіонними) водневими зв'язками, число яких визначається заміщенням атому нітрогену, а їх міцність пов'язана з електронодонорною здатністю відповідної основи.

Так, у ІЧ спектрах тетрафтороборатів анілінію, бензиламонію і трет-бутиламонію замість двох смуг валентних коливань вільної аміногрупи ($\nu_{\text{ас}}$ і $\nu_{\text{с}}(\text{N—H})$), що спостерігаються у вихідних Ап, БА і тр-БА при 3430 і 3380, 3357 і 3275, 3340 і 3240 см^{-1} , з'являється широка, розмита смуга середньої інтенсивності з максимумами при 3210, 3150 і 3185 см^{-1} , відповідно.

Утворення солей вторинними амінами виявляється в зниженні частоти валентних коливань NH -зв'язків: у ІЧ спектрах спостерігається зниження частот з 3300 до 3150 см^{-1} для тетрафторобората морфолінію і з 3265 до 3195 см^{-1} для тетрафторобората піперидинію.

У випадку тетрафторобората гексаметилентетрамонія протон кислоти переходить до одного з третинних атомів нітрогену ГМТА з утворенням групи $\text{N}^+—\text{H}$. В ІЧ спектрі даної сполуки з'являється смуга поглинання при 3310 см^{-1} , що

характеризує валентні коливання знов утвореного зв'язку $\text{N}^+—\text{H}$.

Поява в ІЧ спектрах тетрафтороборатів бензімідазолію і бензтриазолію додаткової смуги поглинання відповідно при 3320 і 3335 см^{-1} поряд з частотами смуг поглинання, що характеризують основні коливання вихідних азолів, свідчить про взаємодію HBF_4 із зазначеними основами по атому нітрогену піридинового типу.

В ІЧ спектрах о-, м-, п-ФДА HBF_4 поряд зі смугами поглинання, характерними для валентних коливань первинних аміногруп, спостерігаються смуги поглинання, обумовлені валентними коливаннями протонованих аміногруп (табл.). Відсутність смуг поглинання коливань вільної аміногрупи в ІЧ спектрі п-ФДА $\cdot 2\text{HBF}_4$ свідчить про участь у даному випадку двох аміногруп у кислотно-основній взаємодії, при цьому обидві протоновані аміногрупи характеризуються однією широкою смугою поглинання з центром при 3200 см^{-1} . Протонування третинного атома нітрогену піридину і 8-оксихіноліну при утворенні тетрафто-

роборатів підтверджується появою в ІЧ спектрах смуг поглинання $\nu(\text{N}^+\text{H})$ при 3315 і 3130 см^{-1} , відповідно. Зазначене розходження в положенні $\nu(\text{N}^+\text{H})$, імовірно,

зв'язано з залученням зв'язку $\text{N}^+—\text{H}$ у випадку 8-Ох $\text{HBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в систему водневих зв'язків. Участь гідроксильної групи в системі внутрімолекулярних H -зв'язків приводить до зниження її частоти щодо положення у вихідному 8-Ох (при 3410 см^{-1}) і прояві у виді одного з пліч при 3265 або 3220 см^{-1} на основній

широкій смузі, інтерпретованої нами як $\nu(\text{N}^+\text{H})$. Крім того, при частоті 880 см^{-1} спостерігається деформаційне коливання гідроксогрупи, яка збуджена водневим зв'язком.

Таблиця

Основні характеристичні частоти (см^{-1}) у ІЧ спектрах тетрафтороборатів нітрогенвмісних органічних основ

Сполука	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{NH})^*$	$\nu_3(\text{BF}_4^-)$	$\Delta\nu_3^*$ (BF_4^-)	ν_1 (BF_4^-)	ν_1/ν_3 (BF_4^-)	ν_4 (BF_4^-)
БТА· HBF_4		3335 ср.	1040 с. 1020 с. ш.	20	750 ср.	0.19	510 ср.
о-ФДА· HBF_4	3460 ср. 3380 ср.	3180 с. д. ш.	1055 с. ш. 1020 с. ш.	35	760 сл.	0.20	520 ср.
Ап· HBF_4		3210 о. д. ш.	1070 с. ш. 1045 с. ш.	50	750 ср.	0.17	520 ср.
м-ФДА· HBF_4	3400 ср. 3330 ср. 3270 ср.	3200 с. д. ш.	1070 с. ш. 1020 с. ш.	50	765 сл.	0.16	520 ср.
8-Ох· $\text{HBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		3130 ср. ш.	1045 с. ш. 1015 с. ш.	30	780 сл.	0.16	515 ср.
ГМТА· HBF_4		3310 ср. ш.	1050 с. 1015 с. ш.	35	750 сл.	0.19	520 ср.
Ру· HBF_4		3315 ср. ш.	1080 с. ш. 1045 с. ш.	35	755 сл.	0.19	525 ср.
БІА· HBF_4		3320 ср.	1050 ср. 1015 ср.	35	780 ср.	0.16	510 ср.
п-ФДА· HBF_4	3435 ср. 3360 ср.	3180 с. д. ш.	1045 с. 1020 с. ш.	25	—		520 ср.
п-ФДА· 2HBF_4		3200 с. о. ш.	1090 с. ш. 1040 с. ш.	50	775 сл.		520 ср.
Мг· HBF_4		3150 ср. ш.	1050 ср. ш. 1015 с.	35	—		510 ср.
БА· HBF_4		3150 ср. ш.	1090 с. ш. 1030 ср.	60	—		515 ср.
тр-БА· HBF_4		3185 ср. ш.	1040 ср. 1020 ср. ш.	20	—		515 ср.
ПП· HBF_4		3195 ср. ш.	1050 с. 1020 ср. ш.	30	—		515 ср.

Внутрімолекулярний водневий зв'язок іонного типу $\text{NH} \dots \text{F}^+ \text{BF}_3^-$ у ІЧ спектрах виявляється не тільки в зміні частот валентних коливань зв'язку NH , але й у зміні коливального спектра тетрафтороборатного аніона. В результаті дії водневого зв'язку на аніон BF_4^- симетрія його знижується, що підтверджується появою в ІЧ спектрах нових смуг.

Для усіх без винятку досліджуваних тетрафтороборатів виконані віднесення для антисиметричного валентного коливання $\nu_3(\text{BF}_4^-)$ (табл.). Поряд з основною смугою поглинання, що лежить в області $1015 - 1050 \text{ см}^{-1}$, спостерігаються додаткові смуги у виді окремих максимумів і пліч, що розширюють область поглинання до 1100 см^{-1} . Їх поява пов'язана з розщепленням тричі вироджуваного коливання $\nu_3(\text{BF}_4^-)$ за рахунок незначного зниження симетрії іона BF_4^- , що викликана можливою участю аніона в системі міжмолекулярних водневих зв'язків. Деформаційне коливання $\nu_4(\text{BF}_4^-)$ виявляється у виді смуги поглинання в області $510 - 520 \text{ см}^{-1}$.

В ІЧ спектрах тетрафтороборатів слабких органічних основ (ГМТА, БІА, БТА, *о*-, *м*-, *п*-ФДА, 8-Ох, Ап, Ру) нами ідентифікована в області $750 - 780 \text{ см}^{-1}$ (табл.) смуга поглинання симетричного валентного коливання $\nu_1(\text{BF}_4^-)$, забороненого в ІЧ спектрі у випадку тетраедричної конфігурації цього аніона. Таким чином, у тетрафтороборатах слабких органічних основ на відміну від тетрафтороборатів морфолінія, бензиламонія, трет-бутиламонія, піперидинія має місце більш сильне викривлення симетрії BF_4^- . Це, імовірно, пояснюється розходженнями в ступені Н-зв'язування амонійного катіона з аніоном, що виражається в збільшенні ковалентного внеску в зв'язок, що утворюється.

Відомо [3], що мірою зниження симетрії тетраедричного тетрафтороборат-іона може служити величина розщеплення $\Delta\nu_3^*(\text{BF}_4^-)$ (різниця хвильових чисел максимумів поглинання компонент валентного коливання $\nu_3(\text{BF}_4^-)$ при його розщепленні). З загальнотеоретичних положень варто очікувати, що величина даного розщеплення буде визначатися з однієї сторони числом і типом Н-зв'язків за участю аніона, а з іншого боку — величиною електронодонорної здатності вихідної основи як фактором, що визначає співвідношення ковалентної й іонної складових зв'язку.

З представлених у табл. результатів видно, що величина $\Delta\nu_3^*(\text{BF}_4^-)$ лежить в інтервалі $20 - 60 \text{ см}^{-1}$ і практично не залежить від pK_a вихідного аміну, що може свідчити про те, що валентне коливання $\nu_3(\text{BF}_4^-)$ відчутно не тільки до зміни характеру зв'язку, що утворюється, але і до утворення водневих зв'язків.

З представлених даних також випливає, що у випадку тетрафтороборатів слабких органічних основ, які зазначені вище, в яких зв'язок характеризується визначеною ковалентною складовою, значення $\Delta\nu_3^*(\text{BF}_4^-)$ лежать в інтервалі $20 - 50 \text{ см}^{-1}$. При цьому максимальні значення спостерігаються у випадку тетрафтороборатів первинних амінів Ап і *м*-ФДА, що пояснюється збільшенням числа Н-зв'язків, утворених протонованою аміногрупою з одним з атомів фтору аніона.

Для *о*-ФДА-НВФ₄, незважаючи на те, що *о*-ФДА також є первинним аміном, значення розщеплення складає 35 см^{-1} , що не перевищує величину $\Delta\nu_3^*(\text{BF}_4^-)$ для інших тетрафтороборатів. Це можна пояснити можливим утворенням не тільки внутрімолекулярних Н-зв'язків між катіоном і аніоном типу $\text{RNH}_3^+ \dots \text{BF}_4^-$, але й між іншим атомом фтору аніона і NH_2 -групою в *п*-положенні. Дія цих різних по своїй спрямованості зв'язків приводить, імовірно, до трохи меншого викривлення симетрії BF_4^- -іона.

Для тетрафтороборатів сильних основ (*п*-ФДА, Мг, БА, тр-БА, ПП) максимальне значення $\Delta\nu_3^*(\text{BF}_4^-)$ спостерігається також у випадку первинного аміну

БА. Трохи занижену величину розщеплення у випадку тр-БА- HBF_4 (20 см^{-1}) можна пояснити визначеними ускладненнями при утворенні водневих зв'язків у силу стеричних утруднень.

Для *n*-ФДА- HBF_4 величина розщеплення є також трохи нижче очікуваної у випадку первинного аміну. Це, можливо, пов'язано з виникненням міжмолекулярних водневих зв'язків, що, як було відзначено для *o*-ФДА- HBF_4 , сприяє меншому викривленню симетрії аніона. Це припущення підтверджується і тим, що у випадку *n*-ФДА- 2HBF_4 , де міжмолекулярні Н-зв'язки утворюватися не можуть, величина розщеплення досягає 50 см^{-1} , як і для інших первинних амінів.

Таким чином, проведений аналіз величини розщеплення валентного коливання $\nu_3(\text{BF}_4^-)$ в ІЧ спектрах тетрафтороборатних солей нітрогенвмісних органічних основ свідчить, що величина $\Delta\nu_3^*(\text{BF}_4^-)$ чуттєва насамперед до утворення різного типу і числа водневих зв'язків. Отже, дану характеристику можна використовувати для визначення характеру і числа утворених Н-зв'язків у подібних сполуках.

Також відомо [4], що мірою ступеня викривлення симетрії тетрафтороборатного аніона може служити величина відносної інтенсивності валентних коливань $\nu_1(\text{BF}_4^-)/\nu_3(\text{BF}_4^-)$, як більш чуттєвих до можливих деформацій аніона за рахунок різних факторів. Відомо [5, 6], що в тетрафтороборатах лужних металів значення відносної інтенсивності $\nu_1(\text{BF}_4^-)/\nu_3(\text{BF}_4^-)$ складають $0.12 - 0.15$, і для цих сполук на підставі рентгеноструктурних даних доведена наявність ковалентної складової зв'язку $\text{M} \dots \text{FBF}_3$. У випадку досліджуваних нами тетрафтороборатних солей розраховані значення зазначеного параметра, як видно з табл., лежать в інтервалі $0.16 - 0.20$, що дозволяє говорити про визначений ковалентний внесок у виникаючий зв'язок $\text{BH}^+ \dots \text{FBF}_3$. При цьому значення розглянутої величини не залежать від характеру і числа водневих зв'язків у досліджуваних сполуках. Тому можна стверджувати, що відносна інтенсивність у більшому ступені, чим $\Delta\nu_3^*(\text{BF}_4^-)$, визначається величиною ковалентної складової зв'язку.

Слід також зазначити (див. табл.), що значення відношення $\nu_1(\text{BF}_4^-)/\nu_3(\text{BF}_4^-)$ практично не залежать від pK_a вихідного аміну. Це можна пояснити з однієї сторони відносно невеликим діапазоном pK_a основ, для солей яких відзначена в ІЧ спектрі поява смуги поглинання $\nu_1(\text{BF}_4^-)$, від 1.61 для БТА до 5.5 для БІА, що підтверджується також невеликим інтервалом значень $\nu_1(\text{BF}_4^-)/\nu_3(\text{BF}_4^-)$. З іншого боку, інтенсивність смуги $\nu_3(\text{BF}_4^-)$, як показано вище, пов'язана, як з числом утворених аніоном міжмолекулярних Н-зв'язків, так і з їхньою енергетичною нерівноцінністю, що, імовірно, приводить до неоднозначної зміни інтенсивності даної смуги.

Таким чином, проведене ІЧ спектроскопічне дослідження тетрафтороборатних солей нітрогенвмісних органічних основ показало, що основним фактором, який визначає особливості будови досліджуваних сполук, є електронодонорна здатність органічної основи. Так, встановлено, що зі зменшенням pK_a вихідного аміну збільшується ступінь Н-зв'язування аніона і катіона, що приводить до збільшення ковалентної складової зв'язку в тетрафтороборатних сполуках. При цьому розщеплення валентного коливання $\Delta\nu_3^*(\text{BF}_4^-)$ дозволяє говорити про характер і число водневих зв'язків, які утворюються в досліджуваних сполуках.

У той же час величина відносної інтенсивності $\nu_1(\text{BF}_4^-)/\nu_3(\text{BF}_4^-)$ визначається величиною ковалентної складової виникаючого зв'язку $\text{NH}^+ \dots \text{FBF}_3^-$.

Література

1. Чеботарев А. Н., Новак И. В., Самойленко В. Г., Никитин В. И., Стайков А. И. Тетрафторбораты азотсодержащих органических оснований // Журн. неорг. химии. — 1989. — Т. 34, № 5. — С. 1116 – 1120.
2. Чеботарев А. Н., Новак И. В., Хорунов В. Ф., Самойленко В. Г., Захария А. Н. ИК спектроскопическое и термогравиметрическое исследование тетрафтороборатов некоторых азотсодержащих органических оснований // Журн. неорг. химии. — 1991. — Т. 36, № 8. — С. 2148 – 2152.
3. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. — М.: Мир, 1991. — 536 с.
4. Brown D. S., Lee J. D., Melsom B. G. A. The Structure of $\text{Cu(en)}_2(\text{BF}_4)_2$ and an Infrared Spectral Criterion for "Semi-co-ordinated" Polyanions // J. Chem. Soc. Chem. Comm. — 1967. — № 8 — P. 369 – 371.
5. Greenwood N. N. Isotope and Crystal-field Effects in the Vibrational Spectrum of Potassium Tetrafluoroborate // J. Chem. Soc. — 1959. — № 12. — P. 3811 – 3815.
6. Bonadeo H. A., Silberman E. The Vibrational Spectra of Sodium, Potassium and Amonium Fluoroborates // Spectrochimica Acta. — 1970. — V. 26A, № 12. — P. 2337 – 2343.

Чеботарев А. Н., Шестакова М. В., Качан С. В.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
кафедра аналитической химии,

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНОЙ СПОСОБНОСТИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ НА ХАРАКТЕР СВЯЗЫВАНИЯ В ИХ ТЕТРАФТОРОБОРАТНЫХ СОЛЯХ

Резюме

Проведено ИК спектроскопическое исследование тетрафтороборатов азотсодержащих органических оснований. Установлено, что основным фактором, определяющим особенности строения изучаемых соединений, является электронодонорная способность органического основания: с уменьшением pK_a исходного амина увеличивается степень Н-связанности аниона и катиона, что приводит к увеличению ковалентной составляющей связи в тетрафтороборатных соединениях.

Ключевые слова: тетрафторобораты, азотсодержащие органические основания, ИК спектроскопия.

Chebotaryov A. N., Shestakova M. V., Kachan S. V.

I. I. Mechnikov Odessa National University,

Department of Analytical Chemistry,

**INFLUENCE OF NITROGEN ORGANIC BASES BASICITY ON THE
CHARACTER OF BONDING IN THEM TETRAFLUOROBORATE SALTS**

Summary

The IR spectroscopic investigation of nitrogen organic bases tetrafluoroborates has been carry out. It was shown the organic base basicity determines structure of studied compounds: the degree of cation and anion H-bonding is increased with reduction of initial amine pK_a . It results to increase of covalent bonding in tetrafluoroborate compounds.

Key words: tetrafluoroborates, nitrogen organic bases, IR spectroscopy.