

УДК 539.196.3+543.422

Г. С. Денисов, В. М. Шрайбер

## СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕХОД ПРОТОНА В СИСТЕМАХ ХЛОРФЕНОЛ — АМИН

При спектроскопическом исследовании межмолекулярных взаимодействий в растворах, содержащих доноры и акцепторы протона, значительный интерес представляют системы, в которых можно достаточно плавно в широких пределах варьировать протонодонорные и протоноакцепторные свойства молекул-партнеров. К числу таких систем относятся хлорзамещенные фенолы и амины. Как показывают измерения энергии водородной связи [1, 2] и дипольных моментов [3], последовательное введение атомов хлора в кольцо ведет к значительному увеличению протонодонорной способности группы ОН фенола.

В настоящей работе исследованы инфракрасные и ультрафиолетовые спектры систем, содержащих в качестве доноров протона фенол (Ф), 4-хлорфенол (ХФ), 2-хлорфенол, 3,4-дихлорфенол (ДХФ), 2,4-дихлорфенол, 2,6-дихлорфенол, 3,4,5-трихлорфенол (ТХФ), 2,4,5-трихлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол, 2,4,5,6-тетрахлорфенол (ТеХФ) и пентахлорфенол (ПХФ), а в качестве акцепторов — вторичные амины: дибутиламин (ДБА) и пиперидин. Исследовались растворы в аминах и в инертных растворителях  $CCl_4$  и  $C_6H_{12}$ . Инфракрасные спектры регистрировались на спектрофотометре UR-20, ультрафиолетовые спектры — на приборе Specord UV-vis. Целью работы являлось выяснение вопроса о том, как меняется характер взаимодействия с аминами в ряду хлорфенолов и какова структура образующихся комплексов. Решение этой задачи требует четких критериев, позволяющих отличить по спектру комплекс с водородной связью (А-Н...В) от ионной пары с перешедшим протоном ( $A^-...H-B^+$ ).

### Характерные признаки образования водородной связи и ионизации в спектрах хлорфенолов

Колебательные спектры. Значения частот полос фенола и некоторых хлорфенолов в области  $1100-1600\text{ см}^{-1}$ , полученные в настоящей работе, даны в табл. 1. Детальный анализ показывает, что в спектрах фенолов [4, 5] колебания  $\delta\text{ОН}$  и  $\nu\text{С—О}$  не являются характеристичными. Изменение угла  $\text{СОН}$  и растяжение связи  $\text{СО}$  так же, как и изменение длин связей и углов кольца, дают сравнимые по величине вклады в потенциальную энергию нескольких нормальных колебаний. В результате в спектрах всегда можно выделить несколько полос, в большей или меньшей степени чувствительных к образованию водородной связи. Характерно, что при образовании комплексов с такими акцепторами протона, как ацетонитрил, диоксан, диметилсульфоксид, наиболее значительные изменения спектра в исследуемой области наблюдаются для фенолов, не содержащих атомов хлора в ортоположениях,

Таблица 1

Колебательные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) хлорфенолов и хлорфенолят-ионов в области 1100—1600  $\text{см}^{-1}$ 

$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$	$2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{OH}$	$2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{ONa}$	$2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{OH}$	$2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{OK}$	$\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{Cl}_5\text{ONa}$
			1601				1604
1600	1587	1586	1525	1607			
1502	1563	1480	1470	1575	1575	1550	1539
1473	1480	1460		1511	1522	1414	1430
1384		1429		1490			
		1402	1390	1467	1470		
				1400			
1344		1326	1318	1374	1375	1380	1363
1333		1283		1297	1298	1343	
1313	1323	1276		1271		1294	
1256	1276	1235	1249	1245	1242	1280	1211
		1226		1235	1230		
			1180	1219			
1182		1170		1189		1198	
1167				1135			
1153				1122	1130	1135	

и для моно-орто-замещенных. В случае ди-орто-замещенных происходит сильное уширение некоторых полос, сдвиги же не превышают 10—15  $\text{см}^{-1}$ , и общий вид спектра, т. е. распределение частот и пиковых интенсивностей полос, меняется сравнительно мало. Это объясняется, по-видимому, тем, что в отсутствие межмолекулярной водородной связи гидроксильная группа ди-орто-хлорфенолов связана внутримолекулярной водородной связью с атомом хлора. В качестве примера на рис. 1, *a, b* приведены спектры 2,4,6-ТХФ и ПХФ в растворах в  $\text{CCl}_4$  и  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  и в комплексах с водородной связью.

Переход протона от хлорфенола к акцептору во всех случаях должен сопровождаться резкими изменениями в спектре, в частности, можно ожидать появления полос, характерных для хлорфенолят-иона. С целью установления спектральных признаков фенолят-ионов в настоящей работе были получены спектры твердых фенолята и некоторых хлорфенолятов натрия и калия и их растворов в воде и этиловом спирте. Полученные данные приведены в табл. 1 и на рис. 1. При отщеплении протона от молекулы фенола число ее нормальных колебаний уменьшается на 3 (в ионной паре, соответственно, появляются 3 новых колебания катиона). Наряду с полосами  $\nu\text{OH}$  и  $\gamma\text{OH}$ , обладающими высокой характеристичностью, должна исчезнуть одна из полос в области 1100—1400  $\text{см}^{-1}$ , где лежат полосы плоских колебаний, в которые заметный вклад вносит деформация угла  $\text{COH}$ . Формы и частоты других колебаний в области 1100—1600  $\text{см}^{-1}$  также могут существенно измениться. Действительно, из рис. 1 и табл. 1 видно, что наборы полос фенолов и соответствующих им ионов в этой области сильно отличаются.

Электронные спектры. В ближней УФ-области в спектрах фенола и всех его замещенных наблюдается характерная полоса  $\pi \rightarrow \pi^*$  типа, соответствующая переходу  ${}^1L_b$ . Введение электроотрицательных заместителей приводит к сдвигу полосы в красную сторону. На рис. 2 показаны спектры растворов фенола и некоторых хлорфенолов в циклогексане в области этой полосы. Хорошо известно [6—8], что при образовании водородной связи полоса смещается к низким частотам. Одновременно происходит некоторое размытие колебательной структуры.

Именно такая картина наблюдается в спектрах растворов хлорфенолов в ацетонитриле, эфире, диметилсульфоксиде (рис. 2). Степень размытия колебательной структуры, как и значения сдвигов отдельных ма-

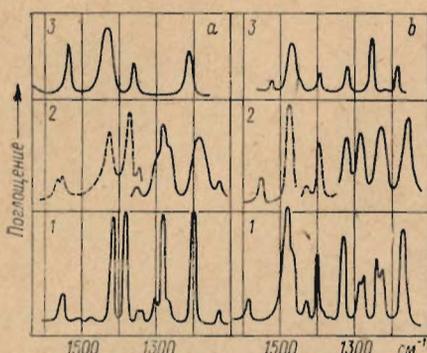


Рис. 1. ИК-спектры в области 1600—1100  $\text{см}^{-1}$ .

а) ПХФ: 1 — раствор в  $\text{CCl}_4$ ; 2 — растворы в  $\text{CH}_3\text{CN}$  (—) и  $(\text{CH}_2)_2\text{O}_2$  (---); 3) твердый  $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{ONa}$ .  
б) 2,4,6-ТХФ: 1 — раствор в  $\text{CCl}_4$ ; 2 — растворы в  $\text{CH}_3\text{CN}$  (—),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  (---) и  $(\text{CH}_2)_2\text{SO}$  (---); 3 — твердый 2,4,6- $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{H}_2\text{ONa}$ .

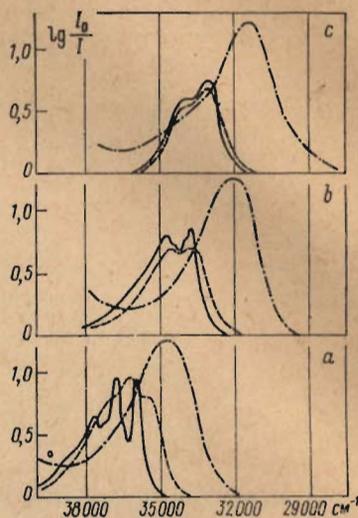


Рис. 2. УФ-спектры растворов.

а) Ф в  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  (—),  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$  (---),  $\text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$  (---);  
б) 2,4,6-ТХФ в  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  (—),  $(\text{CH}_2)_2\text{SO}$  (---),  $\text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$  (---);  
в) ПХФ в  $\text{CCl}_4$  (—),  $\text{CH}_3\text{CN}$  (---),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{KOH}$  (---).

ксимумов, возрастает с усилением водородной связи. Так в растворе 2,4,6-ТХФ в эфире сдвиг составляет  $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ , в диметилсульфоксиде  $\sim 200\text{--}300 \text{ см}^{-1}$ . Значительно больший сдвиг наблюдается при образовании фенолят-ионов. На рис. 2 приведены полосы, наблюдавшиеся в растворах хлорфенолятов калия в воде. Контуры полос сильно отличаются от контуров полос соответствующих фенолов, колебательная структура полностью размыта, интегральная интенсивность примерно вдвое увеличивается. В табл. 2 приведены частоты полос ионов  $\nu_{\text{ип}}$ , а также значения  $\nu_{00}$  и  $\Delta\nu = \nu_{00} - \nu_{\text{ип}}$ , где  $\nu_{00}$  — частота самого длинноволнового максимума в спектре раствора в циклогексане.

Таблица 2

Частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) полос в УФ-спектрах хлорфенолов, хлорфенолят-ионов и ионных пар

Фенол	$\nu_{00}^*$	$\nu_{\text{ип}}^{**}$	$\Delta\nu$	$\nu_{\text{ип}}^{***}$	$\Delta\nu_{\text{ип}}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	36000	34800	1200		
2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	35600	34100	1500		
4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	34550	33100	1450		
2,6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$	35100			32700	2400
2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$	33750	32000	1750	31200	2550
$\text{C}_6\text{Cl}_3\text{OH}$	33000	31300	1700	30400	2600

\* Раствор в  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ; \*\* раствор в  $\text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ ; \*\*\* раствор в  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ .

## Взаимодействие хлорфенолов с аминами

Исследование колебательных спектров комплексов ПХФ с аминами типа  $R_2NH$  показало [9], что эти комплексы представляют собой ионные пары с перешедшим протоном. На рис. 3 представлен спектр раствора в  $CCl_4$ , содержащего 0,05 моль/л 2,4,6-ТХФ и 0,2 моль/л  $(C_4H_9)_2NH$ , в области  $1000-1700\text{ см}^{-1}$ . В спектре отчетливо наблюдается набор полос, характерных для иона  $C_6Cl_3H_2O^-$ : 1178, 1248, 1310, 1450,  $1533\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 1, табл. 1), а также полосы, характерные для иона дибутиламмония:  $1637\text{ см}^{-1}$  ( $\delta NH_2^+$ ), и дублет  $1050$  и  $1075\text{ см}^{-1}$  ( $\nu CN$ ) [9]. В области валентных колебаний  $X-N$  наблюдается интенсивное поглощение, в котором можно выделить два максимума в районе  $2500$  и  $2750\text{ см}^{-1}$ . Эти максимумы могут быть интерпретированы как  $\nu_a$  и  $\nu_s$  группы  $NH_2^+$  [9]. При эквимольном соотношении концентраций появляются слабые полосы  $1270, 1325, 1480\text{ см}^{-1}$  и др., соответствующие несвязанным молекулам ТХФ, интенсивность которых возрастает при разбавлении раствора или при повышении температуры, в то время как интенсивность полос ионов падает. Таким обра-

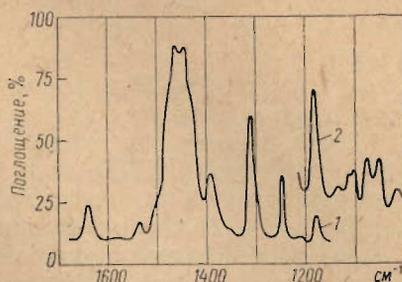


Рис. 3. ИК-спектр раствора 2, 4, 6-ТХФ + ДБА в  $CCl_4$ .

1 — 0,05 + 0,2 моль/л,  $d = 0,25$  мм;  
2 — 0,1 + 0,1 моль/л,  $d = 1,00$  мм.

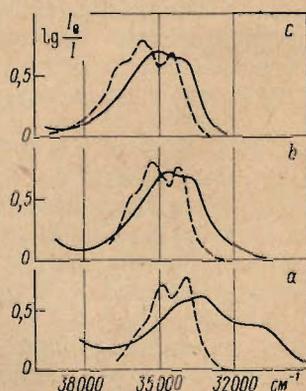
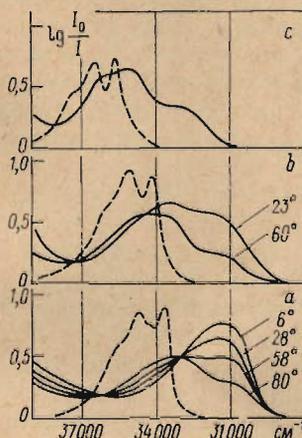
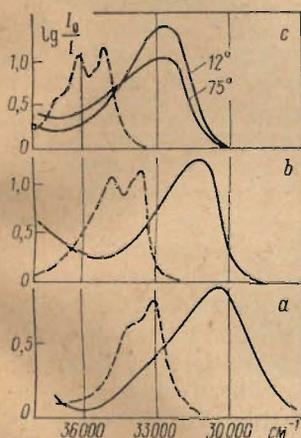


Рис. 4. УФ-спектры растворов

ПХФ (а), 2, 4, 6-ТХФ (b) и 2,6-ДХФ (c) в ДБА (—) и  $C_6H_{12}$  (---).

Рис. 5. УФ-спектры растворов

2, 4, 5-ТХФ (а), 2, 4-ДХФ (b) и о-ХФ (c) в ДБА (—) и  $C_6H_{12}$  (---).

Рис. 6. УФ-спектры растворов

р-ХФ (а), 3, 4-ДХФ (b) и 3, 4, 5-ТХФ (c) в ДБА (—) и  $C_6H_{12}$  (---).

зом, можно сделать вывод, что при взаимодействии 2,4,6-ТХФ с вторичными аминами, как и в случае ПХФ, происходит переход протона от гидроксильной группы к атому азота с образованием ионной пары. Ионные пары в растворе в  $CCl_4$  или  $C_6H_{12}$  находятся в равновесии со свободными молекулами фенола и амина. Молекулярные комплексы с водородной связью обнаружить не удается во всем исследованном интервале температур ( $10-80^\circ\text{C}$ ). Аналогичная картина наблюдается в спектрах растворов 2,4,5,6-ТсХФ. Сделанный вывод подтверждается

при изучении электронных спектров хлорфенолов в ДБА (рис. 4—6). В случае 2,4,6-ТХФ и ПХФ (рис. 4, *a, b*) в спектре присутствуют полосы, сдвинутые на  $\sim 2500 \text{ см}^{-1}$  по отношению к полосам свободных молекул, и по положению и форме контура типичные для фенолят-ионов (см. рис. 2). Очевидно, что эти полосы обусловлены поглощением фенолят-ионов в ионной паре типа  $\text{AgO}^- \dots \text{H}_2\text{N}^+\text{R}_2$ . В табл. 2 приведены частоты  $\nu_{\text{ип}}$  максимумов этих полос, а также значения  $\Delta\nu_{\text{ип}} = \nu_{\text{св}} - \nu_{\text{ип}}$ . Некоторое отличие значений  $\nu_{\text{ип}}$  и  $\nu_{\text{св}}$  объясняется, по-видимому, различным характером взаимодействия фенолят-иона с катионом и растворителем в водном растворе и в ионной паре в растворе в амине. В области, характерной для поглощения свободных молекул или молекулярных комплексов, полосы не наблюдаются.

В ИК-спектре раствора 2,6-ДХФ и ДБА в  $\text{CCl}_4$  также присутствуют полосы ионов  $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{H}_3\text{O}^-$  и  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}_2^+$ , свидетельствующие о переходе протона и образовании ионных пар. Однако в УФ-спектре раствора 2,6-ДХФ в ДБА (рис. 4) при повышении температуры интенсивность в максимуме полосы ионных пар уменьшается и одновременно несколько возрастает интенсивность ее высокочастотного крыла в области, где поглощают молекулярные формы. Более отчетливо равновесие типа молекулярный комплекс — ионная пара наблюдается в растворах хлорфенолов, содержащих только один атом хлора в ортоположении. Так, наличие полос  $1130, 1245, 1370 \text{ см}^{-1}$  2,4,5-трихлорфенолят-иона (см. табл. 1) и полосы  $1640 \text{ см}^{-1}$  иона дибутиламмония в ИК-спектре раствора 2,4,5-ТХФ + ДБА в  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  указывают на образование ионных пар. С другой стороны, при повышении температуры раствора 2,4,5-ТХФ и ДБА интенсивность полосы  $1640 \text{ см}^{-1}$ , лежащей в доступной для наблюдения области, уменьшается. Так как полоса  $\nu_{\text{ОН}} 3558 \text{ см}^{-1}$  свободного фенола при этом не появляется и, следовательно, все молекулы фенола связаны с амином, то можно предположить наличие в растворе молекулярных комплексов с водородной связью, находящихся в равновесии с ионными парами, причем при повышении температуры равновесие сдвигается в сторону молекулярных комплексов. В УФ-спектрах как 2,4,5-ТХФ, так и 2,4-ДХФ и 2-ХФ (рис. 5, *a, b, c*) наблюдаются две перекрывающиеся полосы. Более высокочастотная смещена на  $200-250 \text{ см}^{-1}$  по отношению к полосе в растворе в  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , отличается от последней размытой колебательной структурой и, следовательно, принадлежит комплексам с водородной связью. Низкочастотная же обусловлена поглощением ионных пар. С увеличением числа атомов хлора в кольце в ряду 2-ХФ, 2,4-ДХФ, 2,4,5-ТХФ в соответствии с повышением протондонорной способности равновесие сдвигается в сторону комплекса с перешедшим протоном, о чем свидетельствует возрастание интенсивности низкочастотного максимума. Вместе с тем во всех случаях повышение температуры вызывает сдвиг равновесия в сторону молекулярной формы. Наличие изобестической точки также подтверждает предположение о равновесии (рис. 5, *a*).

На рис. 6, *a, b, c* приведены УФ-спектры растворов в ДБА хлорфенолов, не содержащих хлора в ортоположении. При комнатной температуре только в спектре раствора 3,4,5-ТХФ (рис. 6, *a*) наблюдаются одновременно полосы поглощения молекулярного и ионного комплексов. По сравнению с 2,4,6- и 2,4,5-ТХФ равновесие сильно сдвинуто в сторону молекулярного. В колебательном спектре растворов 3,4-ДХФ +  $\text{R}_2\text{NH}$  в  $\text{CCl}_4$  полос ионных форм обнаружить не удается даже для пиперидина. Лишь некоторое увеличение интенсивности на низкочастотном крыле полосы в УФ-спектре (рис. 6, *b*) при понижении температуры до  $8^\circ \text{C}$  показывает, что, возможно, незначительное количество

ионных пар присутствует в этой системе. В спектрах раствора 4-ХФ (рис. 6, с), как и в случае Ф (рис. 2, а), полоса имеет вид, типичный для молекулярного комплекса. В колебательных спектрах растворов, содержащих Ф и амины, полосы фенолят-иона отсутствуют. В этих системах взаимодействие не идет дальше образования комплекса с водородной связью.

### Summary

The infra-red and ultra-violet spectra of solutions, containing phenol and its chloroderivatives as donors of proton and secondary amines as acceptors were studied. The influence of hydrogen bonding and ionisation on both the vibrational and electronic spectra of chlorophenols has been discussed. It has been found that phenol and *p*-chlorophenol with amine form only hydrogen bonded complexes, while the interaction of penta-, 2, 4, 5, 6-tetra- and 2, 4, 6-tri-chlorophenols results in proton transfer from phenol hydroxylic group to the nitrogen atom of amine and in ionic pair formation. In other cases the equilibrium between these two types of complexes is established.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Перельгин И. С., Ахунов Т. Ф. Инфракрасные спектры и водородные связи гидроксильных хлорзамещенных фенолов. II. — *Опт. и спектр.*, 1971, т. 30, с. 679—683.
2. Петров С. М., Пилюгнн В. С. Взаимодействие галогенфенолов с диметилсульфоксидом с образованием водородных связей. — *ЖФХ*, 1972, т. 46, с. 163—164.
3. Ratajczak H., Sobczyk L. Polarity of the hydrogen bond in some phenols-triethylamine complexes. — *J. Chem. Phys.*, 1969, vol. 50, p. 556—557.
4. Pinchas S., Sadeh D. Samuel D. The Infra-red absorption of oxygen-18-labeled phenol. — *J. Phys. Chem.*, 1965, vol. 69, p. 2259—2264.
5. Быстров Д. С., Нгуен Тхе Кыонг, Шрайбер В. М. Спектроскопический критерий типа связи в комплексах пентахлорфенола. — *Вестн. Ленингр. ун-та*. 1973, № 22, с. 158—160.
6. Baba H., Suzuki S. Electronic spectra and hydrogen bonding. I. — *J. Chem. Phys.*, 1961, vol. 35, p. 1118—1123.
7. Dupont J. P., D'Hondt J., Zeegers-Huyskens Th. L'étude du spectre d'absorption électronique de complexes phenols-triethylamine. — *Bull. Soc. Chim. Belges*, 1971, vol. 80, p. 369—392.
8. Lin Mei-Lan, Scott R. M. Hydrogen bonding interaction of *p*-chlorophenol with aliphatic amines. — *J. Phys. Chem.*, 1972, vol. 72, p. 587—591.
9. Denisov G. S., Schreiber V. M. infra-red study of the interaction of pentachlorophenol with secondary amines. — *Spectr. Let.*, 1972, vol. 5, p. 377—384.

Статья поступила в редакцию 27 сентября 1973 г.

■