

НН ВАЛЕНТНАТА ОБЛАСТ И МОЛЕКУЛСКИТЕ КОНФИГУРАЦИИ ПРИ *N, N'*-ДИФЕНИЛ-*o*-, *m*-, И *p*-КСИЛИЛЕНДИАМИНИТЕ

И. Петров и Д. Петрова

Хемиски факултет, Скопје

Кога *N, N'*-дифенил-*o*-, *m*- и *p*-ксилилендиамините се снимени во разредени раствори на јаглентетрахлорид или хлороформ забележени се по две ленти во НН валентната област, додека во цврстата фаза забележана е само една лента. Со ова се објаснува дека појавата на дублетните ленти се должи на ротационатиот изомеризам. Веројатно ротацијата, се врши околу врската меѓу *N* атомот од НН групата и бензенскиот прстен. Ротацијата околу оваа врска придонесува кон промени на степенот на конјугацијата на азотниот атом со ароматичниот прстен, што се одразува врз промената на фреквенцијата на НН валентната вибрација.

Во инфрацрвените спектри на алифатичните секундарни амини, снимени во разредени раствори, имаме појава само на една лента помеѓу 3310 и 3350 cm^{-1} , што припаѓа на НН валентната вибрација (1). Кај ароматичните секундарни амини соодветната лента се наоѓа на повисока фреквенција, и тоа помеѓу 3420 и 3450 cm^{-1} (2). Укажано е, дека ова поместување на фреквенцијата се должи на промената на конфигурацијата на валентните врски кај атомот на азотот (3). Некои ароматични секундарни амини, меѓутоа, снимени во разредени раствори, во областа на НН валентната вибрација, покажуваат по две ленти. Така, на пример *N*-бензиланилинот и некои негови супституирани деривати, во разреден раствор од јаглентетрахлорид, покажуваат по две ленти (4). Дублетни ленти се забележани и во инфрацрвените спектри на мономерниот сулфанилид и кај некои негови деривати (5). Појавата на две ленти во НН валентната област и во обата случаи се објаснува дека таа се должи на ротациониот изомеризам.

Ние ги снимивме инфрацрвените спектри на *N, N'*-дифенил-*o*-, *m*- и *p*-ксилилендиамините во разредени раствори и во НН валентното подрачје забележавме, исто така, појава на две ленти, а кога ги снимивме во цврста фаза, имавме појава само на една лента. Спектрите на овие

соединенија ги испитавме подетално, со посебен осврт кон NH валентната област, со цел да се констатира дали појавата на две ленти, и во овој случај се должи на ротациониот изомеризам, а и да се види кои изомери се можни.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Испитуваните соединенија добиени се со редукција на соодветни диамиди и дитиоамиди со помош на LiAlH_4 . Нивната синтеза беше предмет на нашите поранешни истражувања (6). Инфрацрвените спектри се снимени на спектрофотометарот ПЕРКИН-ЕЛМЕР модел 521. Како растворувачи беа употребени јаглентетрахлорид, јаглендисулфид и хлороформ кои претходно беа редестилирани. Употребени се стандардни келии со CsBr плочки со дебелина од 0,5 и 1 mm. Во цврста фаза спектрите беа снимени во KBr таблетки, а исто така и во Nujol и хексахлорбутadiен. Не се јави забележителна разлика во спектрите помеѓу двете употребени техники. Деутерираните аналози се добиени со последователно третирање на соединенијата со D_2O и сушени во вакуум.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Фреквенциите на дублетните ленти на NH валентната вибрација за испитаните соединенија, снимени во разреден раствор од јаглентетрахлорид и во цврста фаза, дадени се во таблицата 1, а изгледот на лентите е претставен на сликата 1. Од сликата 1 може да се види дека кај *m*- и *p*-изомерите лентата што е на повисока фреквенција во дублетот има посилен интензитет, додека кај *o*-изомерот, со посилен интензитет е лентата што лежи на пониската фреквенција.

На прв поглед може да се рече дека цепењето на νNH лентите, може да се должи на Фермиевскиот резонанс меѓу фундаменталната νNH вибрација и некој повисок тон или комбинација. Меѓутоа, анализата на целиот спектар покажува дека можноста за Фермиевскиот резонанс над 3200 cm^{-1} е намалена. Од друга страна пак, при деутерирање овие дублети се заменуваат со соодветни дублети во ND валентната област. Така, на пример дублетот на 3456 и 3426 cm^{-1} во деутерираното *p*-соединение е заменет со дублет на 2564 и 2532 cm^{-1} .

За да се увериме дека појавата на дублети не е во врска со интермолекуларното водородно сврзување, извршивме снимања од раствори со различна концентрација. Така, кај трите соединенија, во подрачјето на концентрацијата од 0.2 до 0.01M е забележано дека фреквенциите и релативните интензитети на лентите во дублетите остануваат непроменети.

Така, според погоре изнесените факти, може со сигурност да се тврди дека појавата на дублети во NH валентната област на N,N'-дифенил-*o*-, *m*- и *p*-ксилилендиамините се должи на ротациониот изомер-

изам. Значи, во секое од овие соединенија, кога се наоѓаат во раствор, постојат по два ротациони изомера во рамнотежа, и на секој изомер во инфрацрвениот спектар одговара по една νNH лента. Меѓутоа, проблем е да се определат ротационите изомери и да се означат која лента на кој изомер одговара.

Таблица 1. Фреквенциите на νNH лентите во cm^{-1} .

Table 1. Frequencies of νNH in cm^{-1} .

Соединение Compounds	Во раствор од CCl_4 Solution of CCl_4	Во цврста фаза Solid state
N,N'-Дифенил- <i>o</i> -ксилилендиамин N,N'-Diphenyl- <i>o</i> -xylylendiamine	3446/3414	3413
N,N'-Дифенил- <i>m</i> -ксилилендимин N,N'-Diphenyl- <i>m</i> -xylylendiamine	3456/3426	3431
N,N'-Дифенил- <i>p</i> -ксилилендиамин N,N'-Diphenyl- <i>p</i> -xylylendiamine	3456/3426	3431

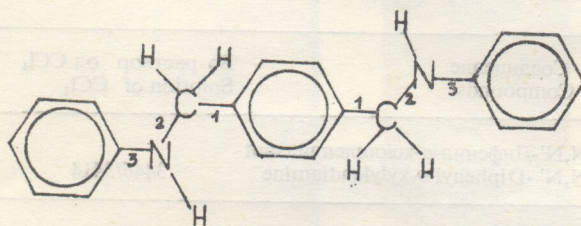
Сите овие соединенија снимени во кристална фаза покажуваат само по една лента, чија фреквенција е блиска со фреквенцијата на ниско-фреквентната лента од дублетите, како што тоа може да се види од Таблицата 1. Интензитетот на оваа лента е многу посилен од интензитетот на лентите од дублетите. Меѓутоа, оваа лента не може просто да се асигнира дека и припаѓа на постабилната конформација, која би била застапена во кристалната фаза, бидејќи во кристалот постои можност за интрамолекуларно водородно сврзување, како и за појава и на други ефекти при промена на фазата.

Имајќи го предвид фактот дека поларните растворувачи ја стабилизираат пополарната конформација (7, 8), затоа, покрај снимените спектри во раствор од јагленотетрахлорид и јаглендисулфид, беа снимени спектри и во раствор од хлороформ. Меѓутоа, притоа не се забележани никакви промени ниту во фреквенциите ниту во интензитетите на лентите од дублетите.

Појавата на две ленти во NH валентната област кај N-бензиланилиноот Moritz (4) ја припишал на два изомера со слична стабилност што се јавуваат како резултат од ротацијата околу врската помеѓу азотот од NH групата и бензенскиот прстен. При оваа ротација доаѓа до разлика во степенот на коњугацијата меѓу азотниот атом и ароматичниот прстен што доведува до промена на фреквенцијата на NH валентната вибрација. Појавата на две мономерни νNH ленти кај сулфоанилидот, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$, König (5) го објаснува со постоење на две положби на ароматичниот прстен што е врзан за NH групата. Кај едната положба доаѓа

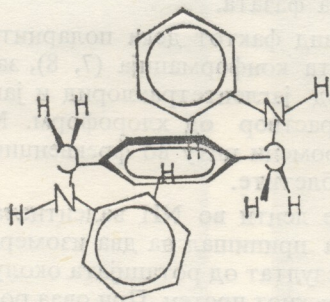
до силно заемно дејство помеѓу NH групата и ароматичниот прстен, додека при втората нема такво дејство или е тоа сосем слабо. Според König (5) во едната положба прстенот што е врзан за NH групата е компланарен со неа, а во втората е свртен за 90° .

Во молекулите на N,N'-дифенил-*o*- *m*- и *p*-ксилилендиамините постои можност за ротација околу три валентни врски. Тоа најлесно може да се забележи во молекулата на *p*-дериватот.

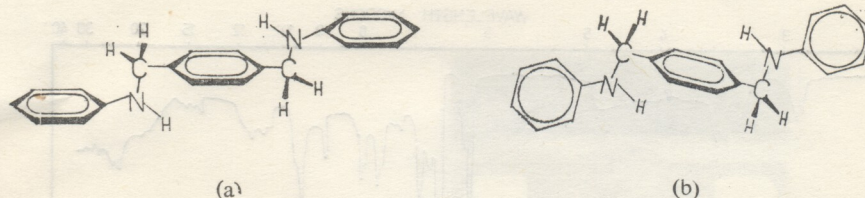


Тоа се врските помеѓу фениленската и CH_2 групата означена со 1 во молекулата, потоа врската помеѓу C атомот од CH_2 групата и N атомот од NH групата, означена со 2, и на крајот врската помеѓу N атомот од NH групата и бензенскиот прстен што е врзан за неа, означена со 3.

Имајќи го предвид фактот дека најпогодна конформација би била онаа при која стерните пречки се минимални, веднаш може да се каже дека ротационите изомери, од кои секој се одликува со своја νNH лента, не се должат на ротацијата околу CH_2-NH врската (означена со 2). Околу оваа врска ротацијата е спречена а постабилната конформација ќе биде определена со стерната интеракција на орто водородниот атом од бензенскиот прстен со фениленската група.



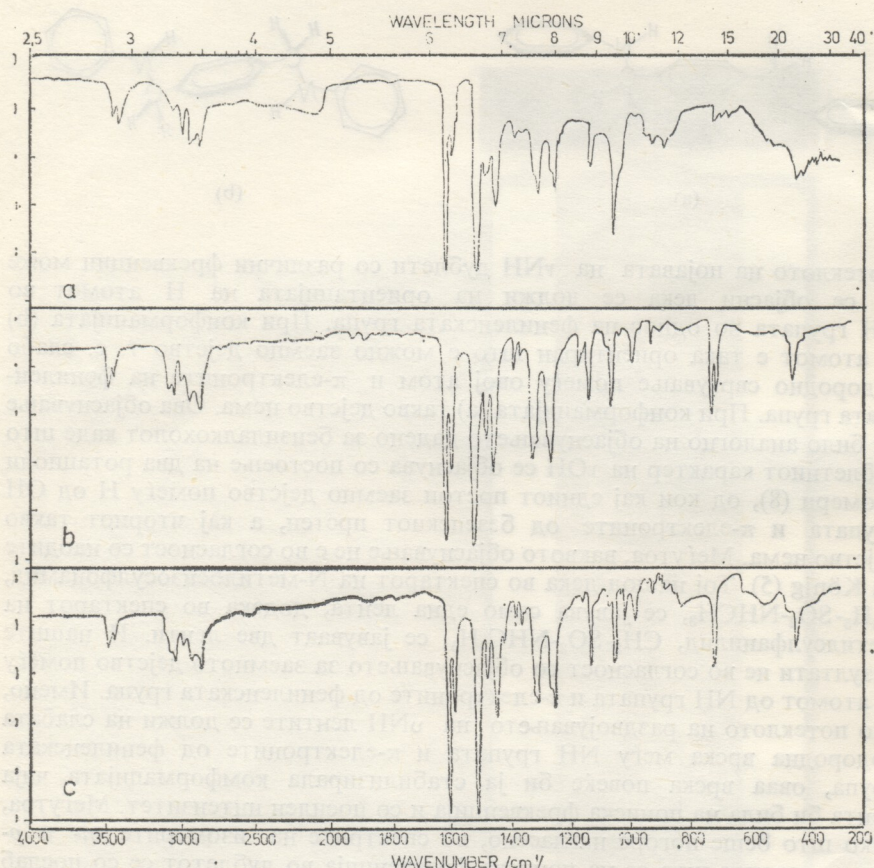
За време на ротацијата околу врските помеѓу фениленската група и CH_2 групите (означени во горната формула со 1), најверојатни конформации се една во која прстените би биле приближно компланарни (a) и втора, во која бензенските прстени и amino групите би биле во една рамнина, а фениленската група да биде во рамнината нормална на неа (b).



Потеклото на појавата на νNH дублети со различни фреквенции може да се објасни дека се должи на ориентацијата на H атомот во NH групата во однос на фениленската група. При конформацијата (b) H атомот е така ориентиран што е можно заемно дејство т. е. слабо водородно сврзување помеѓу овој атом и π -електроните на фениленската група. При конформацијата (a) такво дејство нема. Ова објаснување би било аналогно на објаснувањето дадено за бензилалкохолот каде што дублетниот карактер на νOH се објаснува со постоење на два ротациони изомери (8), од кои кај едниот постои заемно дејство помеѓу H од OH групата и π -електроните од бензенскиот прстен, а кај вториот такво дејство нема. Меѓутоа, ваквото објаснување не е во согласност со наодите на König (5). Тој нашол дека во спектарот на N-метилбензосулфонамид, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2\text{-NHCH}_3$, се јавува само една лента, додека во спектарот на метилсулфанилид, $\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-NHC}_6\text{H}_5$, се јавуваат две ленти. И нашите резултати не во согласност со објаснувањето за заемното дејство помеѓу H атомот од NH групата и π -електроните од фениленската група. Имено, ако потеклото на раздвојувањето на νNH лентите се должи на слабата водородна врска меѓу NH групата и π -електроните од фениленската група, оваа врска повеќе би ја стабилизирала конформацијата чија лента би била на пониска фреквенција и со посилен интензитет. Меѓутоа, како што беше погоре нагласено, во спектрите на изомерите *m*- и *p*-токму лентите што се на пониска фреквенција во дублетот се со послаб интензитет (Сл. 1).

Најверојатно е дека потеклото на цепенето на νNH лентите кај испитуваните соединенија е во врска со ротацијата околу врската помеѓу N атомот од NH групата и бензенскиот прстен (означена со 3). Веројатно кај овие, како и кај останалите ароматични амини, доаѓа до коњугација на азотниот атом со ароматичниот прстен, што доведува до делумно двоен карактер на N—C врската, и како последица од тоа спречување на ротација околу неа.

Кога ротацијата се врши околу врската што е дел од коњугиран систем, тогаш се можни една или повеќе конформации како последица на резонантна интеракција во π -електронскиот систем (9—12). Меѓутоа, погодните конформации во молекулите со коњугирани или делумно коњугирани двојни врски зависат најмалку од два фактора првиот резонантен, а вториот стерен. Секој од овие фактори има свој релативен придонес во конформациите. Според тоа, кај N,N'-дифенил-*o*-, *m*- и

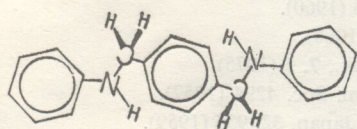


Сл. 1. Инфрацрвени спектри снимени во јаглентетрахлорид.
 (а) N,N'-дифени-о-ксилилендиамин,
 (б) N,N'-дифенил-*m*-ксилилендиамин и
 (с) N,N'-дифенил-*p*-ксилилендиамин.

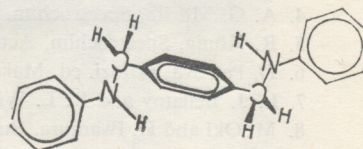
Fig. 1. Infrared spectra in carbontetrachloride.
 (a) N, N'-diphenyl-*o*-xylylendiamine,
 (b) N,N'-diphenyl-*m*-xylylendiamine and
 (c) N,N'-diphenyl-*p*-xylylendiamine.

p-ксилилендиамините ротацијата околу врската помеѓу N атомот и ароматичниот прстен доведува до разлика во степенот на коњугацијата (4) и, како последица на тоа доаѓа и до промена на фреквенцијата на валентната вибрација на NH групите. Појавата на две мономерни ν_{NH} ленти се должи на две конформации при кои степенот на коњугацијата е различен. При *m*- и *p*-дериватите на N,N'-дифенилксилилен диамините резонансно најстабилна, или со највисок степен на коњугација, веројатно ќе биде конформацијата во која безенските прстени и NH

групите би биле копланарни, а во колку фениленската група е нормална на нив, тогаш оваа конформација би била и просторно најстабилна (с). Според тоа, на оваа конформација веројатно и припаѓа лентата што е поинтензивна и со повисока фреквенција.



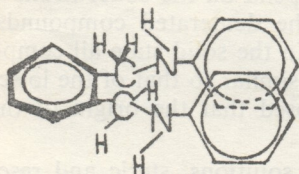
(с)



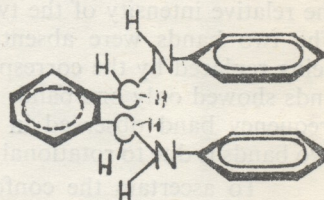
(d)

Во втората конформација (d) бензенските прстени веројатно не се во иста рамнина со рамнината на NH групите. Оваа конформација просторно исто така би била погодна, но кај неа е намален степенот на конјугацијата и на неа и одговара помалку интензивната лента со пониска фреквенција. Значи, кај дериватите *m*- и *p*- повеќе доминира резонантниот ефект.

Кај *o*-дериватот, во чиј спектар мономерната лента од дублетот, што е на пониска фреквенција, е посилна, веројатно доминира стерниот ефект. Во конформацијата (e), во која двата бензенски прстени меѓусебно и со NH групите се копланарни, степенот на конјугацијата ќе биде највисок. Но, при оваа конформација, бензенските прстени се наоѓаат блиску еден до друг, што доведува до меѓусебно одбивање, а тоа ја чини конформацијата помалку стабилна.



(e)



(f)

Веројатно на ова конформација и одговара лентата со послаб интензитет и со повисока фреквенција. Просторно постабилна би била конформацијата во која бензенските прстени ќе бидат меѓусебно копланарни, но нормални на рамнината на NH групите (f). Во овој случај степенот на конјугацијата би бил понизок, но бензенските прстени ќе бидат пооддалечени и фенил-фенил одбивањето ќе биде помало. Во ваква конформација повеќе доаѓа до израз стерниот ефект, и на неа веројатно ѝ одговара лентата што е со пониска фреквенција и со посилен интензитет.

БЛАГОДАРНОСТ. Оваа работа е финансирана од Заедницата за научни дејности на СРМ, за што најтопло се заблагодаруваме.

LITERATURA

1. L. J. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, Chap. 14, Methuen, London 1958).
2. R. A. Russell and H. W. Thompson, J. Chem. Soc. 483 (1955).
3. A. G. Moritz, Spectrochim. Acta, **15**, 242 (1959).
4. A. G. Moritz, Spectrochim. Acta, **16**, 1176 (1960).
5. R. König, Spectrochim. Acta, **42 A**, 231 (1968).
6. D. Petrova, Prilozi. ed. Maked. Akad. Nauk., **7**, 5 (1975).
7. L. J. Bellamy and R. L. Williams, J. Chem. Soc. 4294 (1957).
8. M. Oki and H. Iwamura, Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 955 (1959).
9. L. A. Carrera, J. Chem. Phys. **62**, 3851 (1975).
10. L. A. Carrera, J. Chem. Phys. **64**, 1149 (1976).
11. L. A. Carrera and T. G. Tomas, J. Chem. Phys. **63**, 5283 (1975).
12. L. A. Carrera and T. G. Tomas, J. Mol. Struct. **41**, 1 (1977).

**THE NH STRETCHING FREQUENCIES AND MOLECULAR
CONFIGURATIONS OF N,N-DIPHENYL-*o*-, *m*-AND
p-XYLYLENDIAMINES**

I. Petrov and D. Petrova

Faculty of Chemistry, Univerzity „Kiril and Metodij» — Skopje

Doublet bands are observed in the NH stretching region of monomeric N,N'-*o*-, *m*- and *p*-diphenylxylylendiamines in dilute solutions. The appearance of the low frequency band is not due to the association effects because the relative intensity of the two bands does not depend on the concentration. The two bands were absent in the spectra of the deuterated compounds, being replaced by the corresponding ν ND bands. In the solid state all compounds showed only one band, which has a position similar to that of the lower frequency band observed in solution. It is supposed that the origin of the two bands is due to rotational isomerism.

To ascertain the conformations present in solutions, steric and resonance interaction were considered. The rotational isomerism is probably possible in N,N'-diphenylxylylendiamines around the N-aryl bond. In these compounds as in other aromatic amines, conjugation of the nitrogen atom with the aromatic ring would result in some double-bond character of, and consequently inhibition of rotation about the C—N bond. When the rotation motion occurs about a bond that is part of a conjugated system (9—11), then there may be one or more conformations which are preferred as a consequence of resonance interaction in the π -electrons system. The rotation about the partly double C—N bond may result in a difference in the degree of conjugation of the nitrogen atom with the aromatic ring and consequently, a change in the NH stretching frequency. In N,N'-*o*-, *m*- and *p*-diphenylxylylendiamines there are probably two rotational isomers for each derivative with different

NH stretching frequencies. In *m*- and *p*-derivatives the more stable isomer probably is the one in which the NH group and the aromatic ring are coplanar but nearly normal to the phenylene group (b). This isomer has more intense and higher frequency band. In the other rotational isomer the NH group and the aromatic ring are not coplanar (a). In the case of these derivatives the contribution of the resonance interaction is of more importance.

In the case of *o*-compound there is a conformation in which two aromatic rings and two NH groups are coplanar (e). This conformation would be resonance stabilized, but the aromatic rings would be so close that the repulsion between them may be very strong. In the other conformation of the *o*-compound (f), the two aromatic rings and the two NH groups would be not coplanar and repulsion between the rings might not be so strong. The stronger band at lower frequency probably is due to this conformation.