

УДК 541.65:543.42

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. В. ТИТОВ, В. М. БЕЛОБРОВ

О ПЕРЕДАЧЕ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ ПО СИСТЕМАМ СВЯЗЕЙ ОКСИ- И АМИНОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПАРАХ

(Представлено академиком О. А. Реутовым 20 XI 1972)

Беллами с сотрудниками (¹) получил и.-к. спектры уксусной кислоты и ее хлорзамещенных в парах и обнаружил, что частота валентных колебаний гидроксильной группы (ν_{O-H}) в спектрах всех кислот одна и та же (3584 см^{-1}). Сравнительно недавно Велти и Стефани (²) провели аналогичные измерения спектров фенола и его *n*-хлор- и *n*-бромзамещенных. И в этом случае ν_{O-H} в спектрах всех фенолов оказалась одинаковой и равной 3654 см^{-1} . Вместе с тем известно, что между ν_{O-H} , измеренными в спектрах растворов кислот в фенолах, и pK_a соответствующих соединений, существуют линейные корреляции (³⁻⁶). Выполненный нами расчет (метод Гоффмана) молекулярных диаграмм ряда моногалогензамещенных уксусных кислот (⁷) свидетельствует о том, что заместители в этих кислотах оказывают полевое, а не индуктивное влияние на связи $C=O$ и $C-O$ и практически не меняют порядка гидроксильной группы.

Совокупность приведенных фактов противоречит общепринятым представлениям о том, что в замещенных уксусной кислоты влияние заместителей на гидроксильную группу передается по индукционному механизму, а в фенолах, наряду с индукционным эффектом, становится существенной и роль эффекта сопряжения, причем оба эффекта являются внутримолекулярными и должны работать, естественно, и в отсутствие растворителя. Для того чтобы разобраться в сложившейся ситуации, мы, во-первых, решили убедиться в достоверности результатов (^{1, 2}) и, во-вторых, получить и.-к. спектры паров таких соединений, передача влияния заместителей в которых осуществлялась бы в основном посредством эффекта сопряжения. В качестве таковых мы выбрали некоторые *n*-замещенные анилина, где сопряжение — главный фактор в передаче влияния заместителей на аминогруппу (см., например, (⁸)).

Мы измерили частоты валентных колебаний $O-H$ (ν_{O-H}) и $N-H$ (ν_{N-H}) в и.-к. спектрах паров уксусной кислоты и ее замещенных $R-CO-OH$, где $R = CH_3-$, C_2H_5- , CH_2F- , CHF_2- , CF_3- , CH_2Cl- , $CHCl_2-$, $CHCl_3-$, CH_2Br- , $CHBr_2-$, CBr_3- ; фенола и его *n*-замещенных $R-C_6H_4-OH$, где $R = CH_3O-$, CH_3- , $H-$, $Cl-$; анилина и его *n*-замещенных $R-C_6H_4-NH_2$, где $R = CH_3O-$, CH_3- , $H-$, $Cl-$, $CF_3CH=CH-$, NO_2- , CF_3SO_2- . Оказалось, что все кислоты имеют одну и ту же ν_{O-H} , равную $3585 \pm 1\text{ см}^{-1}$. В спектрах фенолов ν_{O-H} также не изменяет своего значения $3653 \pm 1\text{ см}^{-1}$. Частоты валентных колебаний $N-H$ анилина и его *n*-замещенных представлены в табл. 1, из которой видно, что на частоты ν_{N-H} , в отличие от ν_{O-H} в спектрах паров кислот и фенолов, заместители оказывают сильное влияние. Так, при переходе от электронодонорного заместителя CH_3O- к электроноакцепторным $CF_3CH=CH-$ и CF_3SO_2- * ν_{N-H} и ν_{N-H}^{as} растут, соответственно, на 20 и 30 см^{-1} . На рис. 1 пред-

* В этих соединениях полосы поглощения ν_{N-H} расщеплены в дублет. Для сопоставления использовались низкочастотные составляющие.

ставлены графики зависимостей частот ν_{N-H}^s и ν_{N-H}^{as} от σ^- -постоянных заместителей*. На этом же рисунке приведены графики корреляций $\nu_{N-H} = f(\sigma^-)$ для растворов соответствующих соединений в CCl_4 . Как легко видеть, переход раствор — пар ведет к небольшому сдвигу частот ν_{N-H} для анилинов с донорными заместителями. Частоты валентных колебаний N—H анилинов, содержащих сильные акцепторные заместители, в растворах CCl_4 и в парах практически совпадают, тогда как сдвиг частот ν_{O-H} для рассмотренных нами кислот и фенолов в аналогичных условиях составляет 50–90 $см^{-1}$.

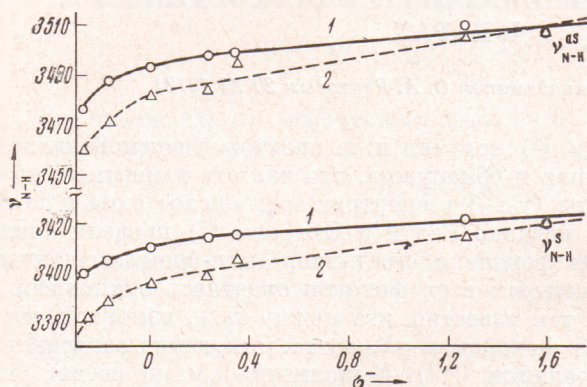


Рис. 1. Зависимость частот валентных колебаний NH_2 -группы n -замещенных анилинов от σ^- -постоянных заместителей в парах (1) и в растворах CCl_4 (2), измеренные В. И. Рыбаченко в нашей лаборатории

Полученные результаты позволяют заключить, что в изолированных молекулах алифатических карбоновых кислот и фенолов электронное влияние заместителей на функциональную группу через молекулярный остов не передается. Наличие хода ν_{N-H} в спектрах паров замещенных анилина и отсутствие такового для ν_{O-H} фенолов в тех же условиях дает основание предположить, что в изученных нами и в (2) фенолах эффект сопряжения не проявляется.

Различия в поведении ν_{O-H} кислот и фенолов в растворах и парообразном состоянии можно, вероятно, приписать поляризующему связи O—H действию молекул растворителя, вследствие чего эти связи становятся более восприимчивыми к влиянию заместителей. О том, что растворитель существенно изменяет полярность связей O—H, свидетельствует значительное снижение ν_{O-H} при переходе от паров к растворам в CCl_4 , о чем было сказано выше. Таким образом, молекулы растворителя играют роль фактора, сенсбилизирующего влияние заместителей. В парах такой сенсбилизатор отсутствует и действие заместителей по молекулярному остову не в состоянии изменить характер распределения электронной плотности на связи O—H в такой мере, чтобы это могло быть зарегистрировано

спектроскопически. Прямое полевое взаимодействие между гидроксильной группой и заместителем также не сказывается из-за большей их удаленности друг от друга, по сравнению с расстоянием между заместителем и связью C=O (или C—O). Видимо, поэтому ν_{O-H} разных по силе кислот в паровой фазе совпадают.

* Значения σ^- из (9).

И.-к. спектры паров изученных соединений были получены на приборе UR-20 в специально сконструированной кювете с подогревом, длиной 10 см.

Авторы считают приятным долгом выразить благодарность Е. С. Рудакову за дискуссию.

Донецкое отделение физико-органической химии
Института физической химии им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР

Поступило
14 XI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ L. J. Bellamy, A. R. Osborn, R. J. Prace, J. Chem. Soc., 1963, 3749. ² D. Wel-
ti, R. Stephany, Applied Spectroscopy, **22**, 678 (1968). ³ J. Goulden, Spectro-
chim. acta, **6**, 129 (1954). ⁴ V. Nagai, O. Simamura, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**,
132 (1962). ⁵ L. Ingraham, J. Corse et al., J. Am. Chem., Soc., **74**, 2297 (1952).
⁶ C. Laurence, B. Wojtkowiak, Bull. Soc., chim. France, 1968, 278. ⁷ С. В. Ти-
тов, С. И. Чекушин и др. Докл. УРСР, № 12, сер. Б, 1099 (1972). ⁸ О. А. Реу-
тов, Теоретические основы органической химии, М., 1964, стр. 82. ⁹ Е. В. Титов,
Н. Г. Корженевская и др., Журн. орг. хим., **7**, 2552 (1971).