

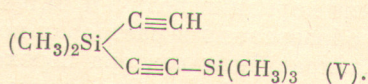
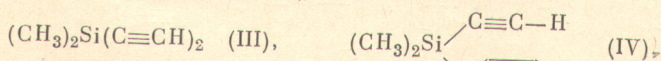
УДК 535.34-15+539.196.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ
В ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРАХ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ
В РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЦЕТИЛЕНА

Е. А. Гаспилович, К. В. Жукова, Д. Н. Шигорин,
О. Г. Ярош и И. С. Акнурина

Измерены абсолютные интенсивности полос поглощения групп $C\equiv C$ и $\equiv C-H$ в олово-, кремнийсодержащих и алкильном производных ацетилена в растворах. На основании валентно-оптической схемы рассчитаны величины интенсивности полос $\nu_{C\equiv C}$ в электронодонорных растворителях. Экспериментальные и расчетные значения находятся в удовлетворительном согласии. На основании полученных данных сделано заключение об изменении внутримолекулярных взаимодействий в ряду исследованных молекул. Спектроскопически оценена энергия межмолекулярной водородной связи.

При образовании в растворе межмолекулярной водородной связи типа $R-A-H \cdots B-R'$ изменяется интенсивность полос поглощения в инфракрасных спектрах (ИК) не только группы $-A-H$, но и других групп, формы колебаний которых в молекулярном комплексе включают колебания группы $H \cdots B$. Изменение интенсивности соответствующих полос поглощения может быть рассчитано по валентно-оптической схеме, аддитивно, из электрооптических параметров, характеризующих группу $H \cdots B$, а также молекулу $R-A-H$ в инертном растворителе [1, 2]. Однако в молекуле $R-A-H$ с делокализованными электронами аддитивность молекулярных параметров в таком комплексе должна нарушаться и расчетные и экспериментальные величины интенсивности полос поглощения не совпадать. Последнее предположение было подтверждено при исследовании ИК спектров растворов фенилацетилена и триметилсилацетилена в электронодонорных растворителях [2]. В настоящей работе в спектрах разбавленных растворов в дейтеропиридине, триэтилаmine, CCl_4 и бензоле теоретически и экспериментально изучено изменение интенсивности полос поглощения групп $\equiv C-H$ (ν_1) и $C\equiv C$ (ν_2) следующих производных ацетилена:



Предполагалось выяснить, является ли изменение абсолютной интенсивности полосы поглощения ν_2 в разных растворителях следствием аддитивного влияния параметров собственно водородной связи $H \cdots B$. Величина рассчитанного электрооптического параметра этой связи $x = \frac{\partial^2 \mu_{H \cdots B}}{\partial q_{H \cdots B}}$

(μ — дипольный момент, q — естественная координата) может быть использована также в суждении о степени влияния варьируемых в молекулах заместителей на протонодонорную способность ацетиленовой группы.

ИК спектры получались на приборах UR-10 и Н-800 с призмой LiF; величины интенсивности рассчитывались из спектра по логарифму средней прозрачности на конечном интервале частот [3]. Абсолютные интенсивности полос, соответствующих ассоциированным в комплексе R—C≡C—H---B—R' молекулам — ν_1^k и ν_2^k —, определялись с учетом степени ассоциации.

В табл. 1 приведены абсолютные интенсивности полос поглощения ν_1 и ν_2 в различных растворителях.

Концентрация «свободных» молекул в растворах в триэтиламинe рассчитывалась по наблюдаемой величине интенсивности соответствующей полосы ν_1^0 и известной величине абсолютной интенсивности полосы ν_1 в растворе в CCl₄. В растворах в пиридине, помимо водородной связи указанного типа, возможно также образование π -комплексов с участием π -электронов пиридинового кольца. Соответствующая полоса ν_1^π в спектре мало смещена относительно полосы поглощения свободных молекул ν_1^0 , так что эти полосы не разрешаются. Поэтому в этом растворителе определялась суммарная концентрация свободных и образующих π -комплекс молекул. Для этого нами измерялась абсолютная интенсивность суммарной полосы ν_1^0 и ν_1^π (ν_2^0 и ν_2^π) в растворах в бензоле, где, по-видимому, образуются только π -комплексы. Однако очевидно, что степень ассоциации в π -комплекс в бензоле и пиридине различна, что видно, например, из сравнения ширин этих полос в растворах в пиридине, бензоле и CCl₄ (табл. 1). Это различие учитывалось тем, что суммарная концентрация свободных и образующих π -комплекс молекул рассчитывалась по наблюдаемой интенсивности соответствующей полосы в спектре раствора в пиридине и значению абсолютной интенсивности ее, принятому равным среднему между величиной абсолютной интенсивности полосы в растворе в CCl₄ и бензоле. В растворах в триэтиламинe в области колебаний группы C≡C в соединениях II—V наблюдались две полосы, соответствующие свободным (ν_2^0) и ассоциированным (ν_2^k) молекулам. В этом случае проводилось выделение отдельных полос из спектра на электронно-вычислительной машине [4] для различных смешанных вариантов лорентцовой и гауссовой форм полос. Рассчитанные величины концентраций свободных молекул по спектрам в области колебаний групп ≡CH и C≡C с точностью до 5–15% совпадают.

Теоретические значения интенсивности полос ν_1^k и ν_2^k для ацетиленовых производных в аддитивном приближении вычислялись по формулам [2]

$$\left(\frac{\partial M}{\partial Q_1}\right)^k = \left(\frac{\partial M}{\partial Q_1}\right)_0 - 0.90 \frac{\partial \mu_{H--B}}{\partial q_{H--B}},$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial Q_2}\right)^k = \left(\frac{\partial M}{\partial Q_2}\right)_0 - 0.24 \frac{\partial \mu_{H--B}}{\partial q_{H--B}},$$

где величина $(\partial M/\partial Q_i)_0$ соответствует инертному растворителю, здесь CCl₄.

Отметим, что изучение вариации величин интенсивности полос поглощения групп C≡C при образовании в растворах водородной связи позволяет решить вопрос о направлении вектора перехода дипольного поглощения $\partial M/\partial Q_2$ в нормальном колебании Q относительно направления вектора $\partial M/\partial Q_1$. Как следует из анализа колебаний, должно наблюдаться увеличение интенсивности полосы поглощения ν_2 в электронодонорных растворителях по сравнению с инертным, когда вышеназванные векторы направлены в одну сторону, и уменьшение интенсивности, когда они направлены противоположно. Этот вывод подтверждается сопоставлением экспериментально обнаруженного различного знака изменения интенсив-

Таблица 1

Абсолютная интенсивность $A \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-2} \text{ моль}^{-1} \text{ л.}^*$ частота $\nu \text{ см}^{-1}$,
ширина полосы $\gamma^D \text{ см}^{-1**}$ в спектрах производных ацетилена в растворах

Растворитель	Параметр	Соединения				
		I	II	III	IV	V
CCl ₄	ν	3312	3270	—	—	—
		3293	3290	3293.5	3288	3290
	Интервал, см ⁻¹	—	3310	—	—	—
		γ	11	8	9	8
Бензол	A_1	0.75	0.38	1.07	0.61	0.58
	Интервал, см ⁻¹	∞	79	∞	∞	∞
		ν_1^F	3291	3265	3268	3263
	ν_1^D	3305	3281	3282	3276	3280
Пиридин	γ	29.5	27.0	34	33	33
	A	0.75	0.53	1.16	0.69	0.68
	Интервал, см ⁻¹	79	80	109	103	120
		$\nu_1^{(0+\pi)}$	3303	3275	3280.5	3279
d _s	$\gamma_1^{(0+\pi)}$	23	21	25	24	24
	ν_1^F	3228	3202	3186	3190	3182.5
	γ_K	105	113	124	120	124
	Интервал, см ⁻¹	1.3 ± 0.25	1.46	4.0	2.0	2.3 ± 0.3
270		310	310	250	290	
Триэтил-амин	ν_1^D	3296	3268	—	—	—
		3316	3288	3295	3293	3296
	Интервал, см ⁻¹	—	3308	—	—	—
		γ^0	11	8.6	8.4	6.8
CCl ₄ ***	ν_1^F	3204	3182	3156	3158	3152
	ν_1^D	200	146	208	138	167
	A_1^F	1.5 ± 0.3	1.34	2.8	1.80 ± 0.40	1.9
	Интервал, см ⁻¹	340	429	480	250	290
ν_2		2105	—	—	—	—
	2137	2008	2041	2037	2043	
Бензол	Интервал, см ⁻¹	$12 \text{ и } 14$	5.3	6.3	6.4	5.8
		A_2^∞	0.075	0.11	0.87	0.40
	ν_2	2104	—	—	—	—
		2137	2004	2039	2035	2040
Пиридин	γ	12.6 и 16	6.7	6	6.8	5.3
	A_2	0.059	0.093	0.82	0.43	0.45
	Интервал, см ⁻¹	∞	27	∞	∞	∞
		ν_2	2103	—	—	—
d _s	Интервал, см ⁻¹	2135	1998	2032	2028	2035
		γ	16 и 15	11.5	11.2	11.5
	A_2^F	0.026 ± 0.04	0.16	1.27 ± 0.35	0.63	0.61
	Интервал, см ⁻¹	∞	53.4	53.4	75	46
ν_2^0		2107.5	—	—	—	—
	2139.5	2006	2041	2038	2042	
Триэтил-амин	Интервал, см ⁻¹	$13 \text{ и } 14$	7.3	6	5.8	5.7
		ν_2^0	2107	—	—	—
	ν_2^F	2139	2000	2031	2028	2032
	Интервал, см ⁻¹	$13 \text{ и } 14$	7.3	9.4	8.1	8.6
A_2^F		0.025 ± 0.04	0.16 ± 0.03	1.13 ± 0.20	0.69	0.63 ± 0.09
Интервал, см ⁻¹	∞	40.5	∞	27	27	

* Указана точность только хуже, чем 100%.

** γ^D дано с поправкой на ширину щели.

*** Соединение II исследовалось в растворе в гексане.

ности полосы ν_2 в алкилзамещенных [5] и исследованных нами кремний-органических производных ацетиленов в электронодонорных растворителях и обнаруженного из независимых измерений различного знака направления вектора перехода дипольного поглощения в этих соединениях [6, 7].

Таблица 2

Электрооптический параметр $x = \frac{\partial \nu_{\text{H-V}}}{\partial q_{\text{H-V}}} \cdot \frac{D}{\text{Å}}$, расчетное и опытное значение абсолютной интенсивности $A_{\frac{1}{2}}^{\text{K}} \cdot 10^4 \text{ см}^{-2} \text{ моль}^{-1} \text{ л}$

Растворитель	Параметр	Соединения				
		I	II	III	IV	V
Пиридин d_5	} x {	0.70 ± 0.28	1.20 ± 0.18	1.45 ± 0.20	1.45 ± 0.20	1.65 ± 0.30
Триэтиламин		1.00 ± 0.28	1.05 ± 0.14	1.05 ± 0.15	1.25 ± 0.30	1.45 ± 0.20
Пиридин d_5	$A_{\frac{1}{2}}^{\text{K}}$ расч.	0.022 ± 0.016	0.23 ± 0.06	1.36 ± 0.28	0.64 ± 0.09	0.70 ± 0.12
	$A_{\frac{1}{2}}^{\text{K}}$ опытно.	0.022 ± 0.003	0.16 ± 0.02	1.25 ± 0.35	0.59 ± 0.06	0.61 ± 0.06
Триэтиламин	$A_{\frac{1}{2}}^{\text{K}}$ расч.	0.010 ± 0.010	0.20 ± 0.03	1.10 ± 0.12	0.57 ± 0.12	0.66 ± 0.09
	$A_{\frac{1}{2}}^{\text{K}}$ опытно.	0.020 ± 0.003	0.145 ± 0.02	0.90 ± 0.20	0.68 ± 0.07	0.63 ± 0.09

В табл. 2 приведены величины x и опытные и расчетные величины абсолютной интенсивности полос ν_2^{K} , все пересчитанные для одного интервала частот, выраженного в величинах $N = \Delta\nu / \gamma_{\text{инт.}}^D$ (для растворов в пиридине $N = 3.9$, в триэтилamine $N = 3.15$). Опытные и расчетные по аддитивной схеме значения интенсивности находятся в удовлетворительном согласии для всех исследуемых соединений.

В исследованную группу соединений входят молекулы, в которых электроны тройной связи не делокализованы — соединение I; по-видимому, слабо делокализованы [8] — соединения II; и соединения с группой $\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, где делокализация электронной плотности может изменяться благодаря введению в молекулу второй ацетиленовой группы или фенильного кольца (соединения III—V). Это изменение действительно проявляется, например, в значительном и одинаковом увеличении интенсивности полосы поглощения ν_2 последних соединений, в инертном растворителе по сравнению с величиной интенсивности ν_2 у $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (VI) [2]. Этот факт свидетельствует, по-видимому, также об эквивалентности влияний второй ацетиленовой группы и фенильного кольца.

Совпадение расчетных и экспериментальных величин интенсивности полос ν_2^{K} для всех исследованных в этой работе соединений (в отличие от результатов работы [2]) позволяет заключить, что в соединениях типа III—V по сравнению с VI происходит уменьшение внутримолекулярного $\pi-d$ -взаимодействия в группе $\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$.

Изменение внутримолекулярного взаимодействия в исследованных молекулах с различными заместителями проявляется в изменении параметра x , характеризующего собственно водородную связь. В соединениях III—V величина ошибки в определении x не позволяет дифференцировать влияние варьируемых групп заместителей. Однако для всех других соединений, включая VI со своим параметром x , пересчитанным из [2] к условиям данной работы, отличия x (в растворе в пиридине) превосходят ошибки расчета и показывают, что внутримолекулярное взаимодействие монотонно изменяется от соединения к соединению в порядке VI, V—III, II и I (для VI $x = 2.1 \pm 0.37$). По-видимому, в таком порядке уменьшается величина сопряжения (делокализация π -электронов тройной связи) в молекулах, так как индуктивное влияние атомов Si и Sn, если о нем судить по величине электроотрицательности атомов [9], отличается мало.

В работе [10] было показано наличие линейной зависимости между величиной энергии водородной связи ΔH и величиной $\Delta \Gamma^{1/2} = \left(\frac{A_K}{\nu_K}\right)^{1/2} - \left(\frac{A_0}{\nu_0}\right)^{1/2}$, т. е. для соединений одного класса между ΔH и x (изменением множителя $\nu_K^{1/2}$ и отлицием $\nu_0^{-1/2}$ от $\nu_K^{-1/2}$ можно пренебречь). Таким образом, экспериментальные данные настоящей работы позволяют оценить из спектроскопических величин энергию водородной связи для исследуемых соединений. Для раствора в пиридине ряда I, II, III—IV, V, VI ΔH равна соответственно 1.2 ± 0.5 , 2.0 ± 0.3 , 2.50 ± 0.35 , 2.75 ± 0.45 , 3.6 ± 0.6 ккал./моль. Интенсивности полос поглощения определялись на конечном интервале, поэтому приведенные значения энергии, возможно, занижены, но не более чем на 10%.

Литература

- [1] А. В. Иогансен. ДАН СССР, 184, 1350, 1969.
- [2] Е. А. Гаспилович, Д. Н. Шигорин, К. В. Жукова, О. Г. Ярош. Опт. и спектр., 23, 564, 1967.
- [3] А. В. Иогансен. Опт. и спектр., 16, 813, 1964.
- [4] Е. А. Гаспилович. Ж. прикл. спектр., 10, 878, 1969.
- [5] Ph. V. Huong. Rev. Inst. Francais du Petrole at ann. comb. liquides, 18, 1, 1963.
- [6] Е. А. Гаспилович, Д. Н. Шигорин, К. В. Жукова, И. С. Акчурина. ЖФХ, 43, 5, 1969.
- [7] Е. А. Гаспилович, Д. Н. Шигорин, Н. В. Комаров. Опт. и спектр., 19, 354, 1965.
- [8] Е. А. Гаспилович, Д. Н. Шигорин, Н. В. Комаров. Опт. и спектр., 16, 46, 1964.
- [9] Л. Паулинг. Природа химической связи. Госхимиздат. М., 1947.
- [10] А. В. Иогансен. ДАН СССР, 164, 610, 1964.

Поступило в Редакцию 5 ноября 1969 г.