

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ ЭТИЛЕНКАРБОНАТА

И. М. Гинзбург и В. С. Хлевнюк

В области валентного колебания карбонильной группы получены инфракрасные спектры растворов этиленкарбоната в октане, четыреххлористом углероде, бензоле, хлороформе, хлорэтаноле, диоксане. Спектры растворов в CCl_4 , C_6H_6 и смешанном растворителе октан—диоксан состоят из четырех полос, поведение которых в зависимости от температуры и состава растворителя дает основание предположить образование комплексов между этиленкарбонатом и молекулами растворителя. Высказано предположение о возможном механизме взаимодействия.

В продолжение изучения влияния межмолекулярных взаимодействий на резонанс Ферми [1] в области валентного колебания карбонильной группы были получены инфракрасные спектры поглощения растворов этиленкарбоната. Согласно [2], частота $\nu_{\text{C=O}}$ в этой молекуле в след-

Максимумы полос поглощения
растворов этиленкарбоната в области
валентного колебания
карбонильной группы

Растворитель	$\nu_{\text{C=O}}$, cm^{-1}			
C_8H_{18}	1850	1842	—	—
CCl_4	1850	1836	1819	1772
C_6H_6	1852	1833	1809	1774
CHCl_3	—	—	1810	1780
$\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	—	—	1805	1777
Диоксан	—	—	1814	1776

ствие резонанса Ферми расщеплена на две, что и определило выбор этиленкарбоната в качестве объекта исследования. Однако уже в «инертном» растворителе — четыреххлористом углероде — обнаружилась довольно сложная картина, которая не могла быть объяснена только на основе концепции резонанса. Спектры растворов этиленкарбоната в ряде растворителей в области карбонильного поглощения и частоты максимумов полос приведены соответственно на рис. 1 и в таблице.

Молекулы некоторых из использованных растворителей являются типичными донорами электронов (бензол, диоксан), молекулы других — донорами протона (хлороформ, хлорэтанол). Но и в том и в другом случае в спектре этиленкарбоната появляется хорошо разрешенный дублет, смещенный в низкочастотную область по сравнению со спектром раствора в наиболее «инертном» растворителе — октане. Интересно, что в случае хлороформа (донор протона) и диоксана (донор электронов) спектры очень близки друг другу (ср. рис. 1, *а* и 2, *а*), так что сдвиг полос и перераспределение интенсивности в них нельзя отнести только за счет образования водородной связи карбонильной группой этиленкарбоната. Изменения спектров нельзя объяснить и изменением диэлектрических свойств среды, поскольку, например, в спектре раствора этиленкарбоната в смешанном растворителе октан—диоксан происходит дискретный сдвиг полос, свидетельствующий о локальном взаимодействии (рис. 2). При некоторых промежуточных концентрациях компонентов растворителя спектр состоит из четырех полос поглощения, напоминающая спектры растворов в бензоле и четыреххлористом углероде.

Совокупность описанных спектроскопических данных весьма характерна для обратимого взаимодействия с образованием комплексов между молекулами растворителя и растворенного вещества. Можно полагать, что молекулы рассмотренных растворителей выступают как доноры, а этиленкарбонат — как

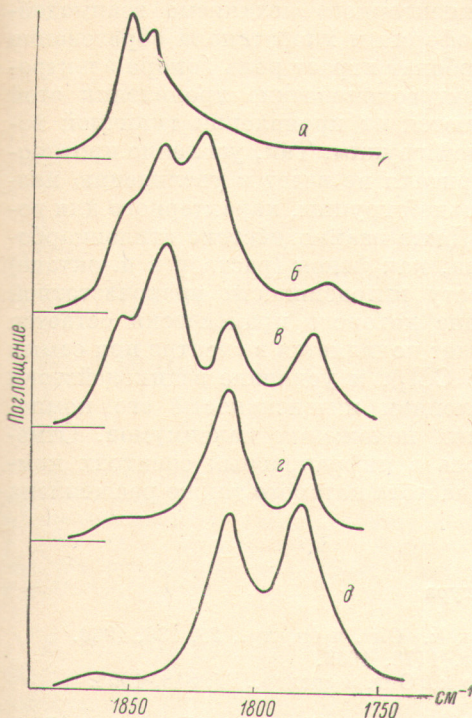


Рис. 1. Инфракрасные спектры растворов этиленкарбоната в разных растворителях. а — н.-С₆Н₁₄, б — ССl₄, в — С₆Н₆, г — СНСl₃, д — SiCH₂CH₂ОН. Концентрация — 0.02 моль/л, комнатная температура.

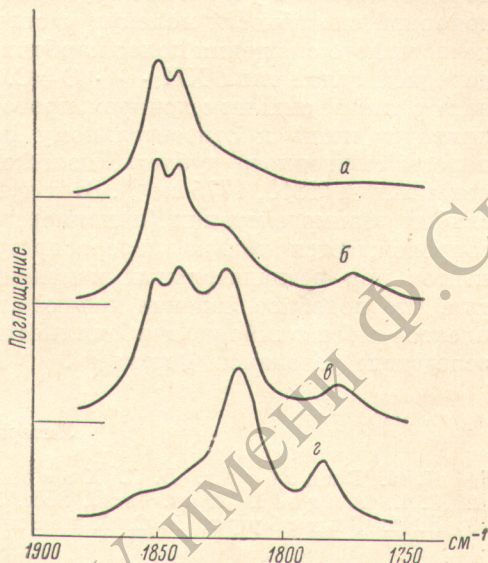


Рис. 2. Инфракрасные спектры этиленкарбоната в смешанном растворителе н.-октан—диоксан.

Доля диоксана (объемные %): а — 0, б — 10, в — 25, г — 100. Концентрация — 0.02 моль/л.

акцептор электронов. Электронодонорные свойства молекул растворителей могут быть обусловлены наличием в них неподеленных пар или π-электронов. Электроноакцепторная способность этиленкарбоната определяется, по-видимому, его низкой свободной молекулярной орбиталью. Высокочастотный дублет в спектрах этиленкарбоната в соответствии с предлагаемой схемой относится к свободным молекулам, а донорно-акцепторному комплексу следует приписать низкочастотную пару полос.

Предположение о существовании равновесия между комплексами этиленкарбоната с молекулами растворителя и несвязанными молекулами подтверждается температурной зависимостью спектра раствора в четыреххлористом углероде (рис. 3). Увеличение температуры сопровождается относительным ростом интенсивности высокочастотного дублета (1850, 1836 см⁻¹), отвечающего свободным молекулам этиленкарбоната. Аналогичные изменения при повышении температуры происходят и в спектре

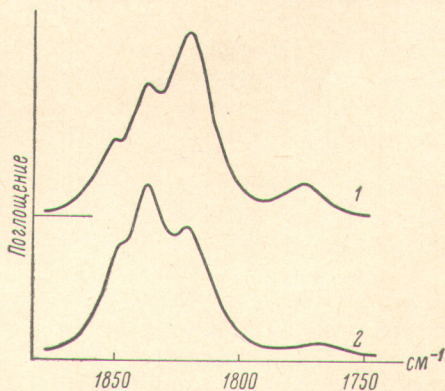


Рис. 3. Инфракрасные спектры раствора этиленкарбоната в ССl₄ при различных температурах.

Т, °С: 1 — 10, 2 — 60. Концентрация — 0.01 моль/л.

раствора в бензоле, свидетельствуя о смещении равновесия в сторону диссоциации комплексов этиленкарбонат—бензол.

Кроме предполагаемого донорно-акцепторного механизма взаимодействия, возможно также в случае хлороформа и хлорэтанола образование водородной связи, в которой этиленкарбонат играет роль донора электронов (акцептора протона). Однако спектроскопические проявления этой водородной связи существенно отличаются от проявлений типичной водородной связи с участием карбонильной группы. Так, усиление протонодонорной способности молекул растворителя не ведет к увеличению низкочастотного смещения полос карбонильной группы, характерного для водородной связи типа $\text{XH} \cdots \text{O}=\text{C}$. Даже взаимодействие этиленкарбоната с таким сильным донором протона, как фенол (раствор в *n*-октане) приводит лишь к относительному росту интенсивности низкочастотной полосы смещенного дублета, положение которого практически остается неизменным (1810, 1775 cm^{-1}). Этот дублет появляется в спектре при самых слабых взаимодействиях (например, с CCl_4), и усиление взаимодействия сопровождается только перераспределением интенсивности его компонентов при незначительных изменениях положения максимумов. Отметим, что подобное явление наблюдалось в инфракрасных спектрах комплексов *n*-бензохинона, карбонильная частота которого также расщеплена вследствие резонанса Ферми [3].

Литература

- [1] И. М. Гинзбург, В. С. Хлевнюк. Опт. и спектр., 26, 183, 1969.
- [2] C. L. Angell. Trans. Farad. Soc., 52, 1178, 1956.
- [3] И. М. Гинзбург, В. С. Хлевнюк. Опт. и спектр., 24, 816, 1968.

Поступило в Редакцию 17 января 1970 г.