

## ИЗУЧЕНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ СПИРТАХ ПО ИНФРАКРАСНЫМ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

### IV. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОНОДОНОРНУЮ СПОСОБНОСТЬ

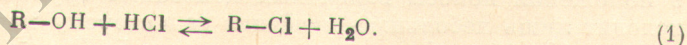
*И. С. Перельгин и М. А. Климчук*

На основании изучения комплексов с межмолекулярной водородной связью, образуемых изопропиловым, дихлоризопрпиловым, тетрахлоризопрпиловым, этиловым, трихлорэтиловым и трихлортретичнобутиловым спиртами с хлористым водородом в среде  $\text{CCl}_4$ , сопоставлены электронодонорные способности спиртов. Показано, что электронодонорная способность падает по мере увеличения числа атомов хлора в радикале спирта.

В предыдущем сообщении этой серии [1] на основании сравнения энергий димеризации был сделан вывод о снижении электронодонорной способности спиртов по мере введения в их радикал электроотрицательных атомов хлора.

Представляло интерес непосредственно проследить за влиянием замещения на электронодонорную способность этого ряда спиртов.

Как будет показано ниже, при определенных условиях удается непосредственно сопоставить электронодонорные способности спиртов при изучении их комплексов с межмолекулярной водородной связью с одним и тем же донором протонов. В качестве последнего был выбран хлористый водород, растворенный (0.1–0.15 моль/л) в  $\text{CCl}_4$ . Колебание связи  $\text{H}-\text{Cl}$  очень чувствительно к образованию межмолекулярной водородной связи [2–4], а использование  $\text{CCl}_4$  в качестве среды позволяет, с одной стороны, исключить диссоциацию и самоассоциацию  $\text{HCl}$  и спиртов, а с другой — резко уменьшает вероятность реализации реакции [5]



На рис. 1 приведены полученные на инфракрасном спектрофотометре UR-20 с призмой из  $\text{LiF}$  полосы поглощения колебаний связи  $\text{H}-\text{Cl}$  хлористого водорода, растворенного в чистом  $\text{CCl}_4$  и в растворах, содержащих различные спирты.

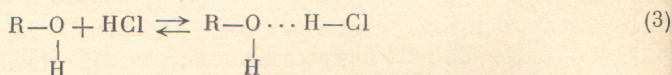
Полоса поглощения  $\text{HCl}$ , растворенного в чистом  $\text{CCl}_4$ , состоит из трех компонент: центрального пика с  $\nu=2832 \text{ см}^{-1}$ , соответствующего чисто колебательному переходу, и двух дополнительных максимумов с  $\nu=2950$  и  $2742 \text{ см}^{-1}$ , представляющих собой размытые остатки колебательно-вращательных  $P$ - и  $R$ -ветвей [6, 7]. В растворах, содержащих спирт, наблюдается появление новой полосы поглощения, смещенной в сторону меньших частот и увеличивающей свою интенсивность при увеличении концентрации спирта. Положения максимумов этих полос ( $\nu_k$ ) и величины их абсолютных ( $\Delta\nu$ ) и относительных ( $\Delta\nu/\nu$ ) смещений по отношению к полосе  $2832 \text{ см}^{-1}$  приведены в таблице. Смещенные полосы подобны полосам поглощения, наблюдаемым при образовании межмолекулярных водородных связей хлористого водорода в среде  $\text{CCl}_4$  с диметиловым эфи-

Спирт		$\nu_k, \text{см}^{-1}$	$\Delta \nu = \nu - \nu_k, \text{см}^{-1}$	$\frac{\Delta \nu}{\nu}$	$-\Delta H, \text{ккал./моль}$
I	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHOH}$	2442	390	0.138	8.0
II	$\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \text{CHOH}$	2554	278	0.098	5.6
III	$\begin{array}{l} \text{CHCl}_2 \\ \text{CHCl}_2 \end{array} \text{CHOH}$	2668	164	0.061	3.5
IV	$\begin{array}{l} \text{CCl}_3 \\ \text{CCl}_3 \end{array} \text{CHOH}$	—	—	—	—
V	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	2460	372	0.131	7.5
VI	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}$	2640	192	0.067	3.9
VII	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{COH}$	—	—	—	—
VIII	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CCl}_3 \end{array} \text{COH}$	2578	254	0.090	5.2

ром [2], ацетоном [3] и ацетонитрилом [4], поэтому их следует отнести к колебаниям Н—Сl молекул, входящих в состав комплексов



При понижении температуры, как это видно на примере растворов дихлоризопрпилового спирта (рис. 1), интенсивность новых полос увеличивается, поскольку равновесие в реакции



сдвигается вправо.

Образование комплексов типа (2) ведет к незначительным изменениям в положении полосы валентных колебаний группы О—Н спирта. Происходит лишь небольшое смещение ее в сторону меньших частот, составляющее 12—15  $\text{см}^{-1}$  для незамещенных и 5—7  $\text{см}^{-1}$  для хлорзамещенных спиртов.

В таблице отсутствуют данные для IV и VII спиртов. Это объясняется тем, что в растворах спирта IV даже при концентрации 2 моль/л не наблюдается полосы поглощения, которая бы свидетельствовала об образовании комплекса (2); в растворах же, содержащих спирт VII, уже при малых концентрациях (0.02 моль/л) реализуется реакция (1). Контроль за ходом этой реакции осуществлялся спектроскопически. Как видно из рис. 2, в спектрах хлорзамещенных спиртов при концентрациях порядка 0.06 моль/л в области 3700—3200  $\text{см}^{-1}$  наблюдаются лишь полосы поглощения валентных колебаний группы О—Н их мономерных молекул [8], в то время как в спектрах растворов третичнобутилового спирта наблюдается широкая полоса, обусловленная поглощением продуктов реакции. Следы этой полосы наблюдаются и в спектрах растворов изопрпилового и этилового спиртов. Однако при выбранных для получения спектров, приведенных на рис. 1, концентрациях спиртов ее интенсивность невелика и не мешает решению поставленной задачи.

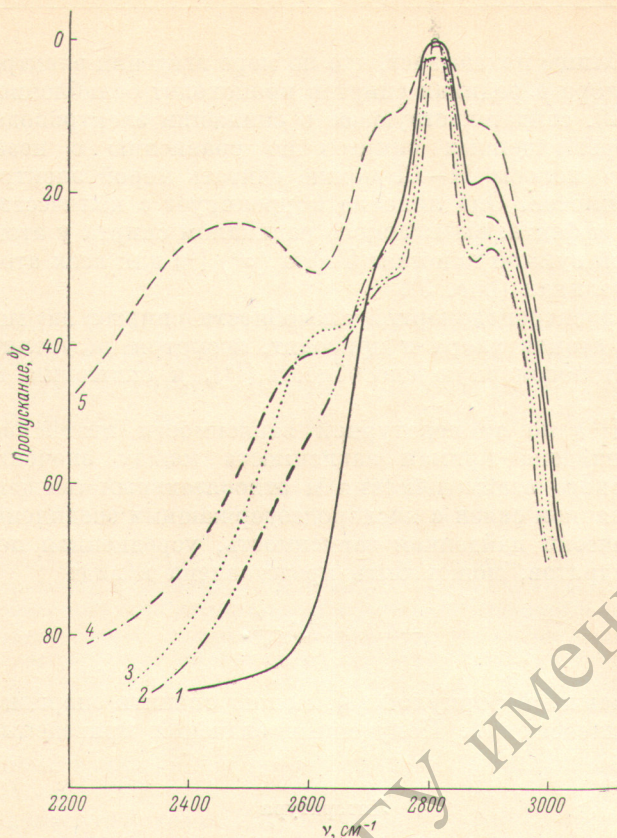


Рис. 1. Полосы поглощения валентных колебаний HCl в различных системах.

1 —  $\text{CCl}_4 + \text{HCl}$  20° C; 2 —  $\text{CCl}_4 + \text{HCl}$  + дихлоризопропиловый спирт ( $c=0.06$  M), 20° C; 3 —  $\text{CCl}_4 + \text{HCl}$  + трихлортретичнобутиловый спирт ( $c=0.06$  M), -10° C; 4 —  $\text{CCl}_4 + \text{HCl}$  + дихлоризопропиловый спирт ( $c=0.06$  M), -10° C; 5 —  $\text{CCl}_4 + \text{HCl}$  + изопропиловый спирт ( $c=0.016$  M), 20° C.

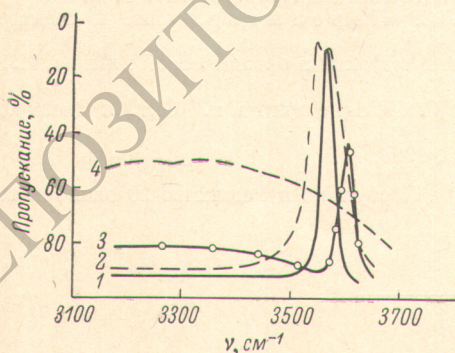


Рис. 2. Полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп в различных системах.

1 —  $\text{CCl}_4 + \text{HCl}$  + трихлортретичнобутиловый спирт ( $c=0.06$  M); 2 —  $\text{CCl}_4 + \text{HCl}$  + дихлоризопропиловый спирт ( $c=0.06$  M); 3 —  $\text{CCl}_4 + \text{HCl}$  + этиловый спирт ( $c=0.016$  M); 4 —  $\text{CCl}_4 + \text{HCl}$  + третичнобутиловый спирт ( $c=0.020$  M).

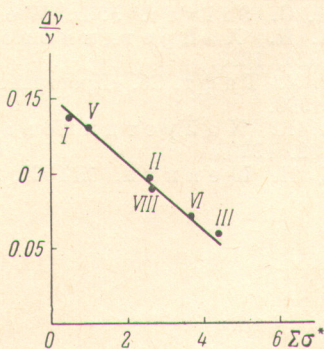


Рис. 3. Корреляция относительного смещения полосы H—Cl с суммой констант Тафта.

Анализ таблицы показывает, что по мере введения электроотрицательных атомов хлора в радикал спиртов происходит ослабление водородных связей типа (2), свидетельствующее о снижении электронодонорной способности хлорзамещенных спиртов по сравнению с незамещенными. Величину  $\Delta\nu/\nu$  полосы Н—Сl можно считать мерой электронодонорной способности спиртов. Она линейно коррелирует с количественной мерой индуктивного эффекта, вызываемого радикалом спирта у атома С (О—Н), и определяемой суммой констант Тафта ( $\sigma^*$ ) [9] для всех атомных групп, входящих в радикал (рис. 3).

Снижение электронодонорной способности спиртов по мере введения в их радикал атомов хлора и приводит, несмотря на увеличивающуюся при этом протондонорную способность [10], к снижению их самоассоциации [1].

В работе [11] по температурной зависимости интенсивности полос поглощения найдена прямая зависимость между значением энергии межмолекулярного взаимодействия и относительным смещением полосы Н—Сl под влиянием связи с кислородсодержащими соединениями в среде  $\text{CCl}_4$ . Аналитически найденная зависимость, усредненная по методу наименьших квадратов, может быть представлена в виде

$$-\Delta H = 57.7 \frac{\Delta\nu}{\nu}. \quad (4)$$

Воспользовавшись формулой (4), можно оценить энергии водородных связей в комплексах (2). Полученные значения приведены в таблице.

#### Литература

- [1] И. С. Перельгин, А. К. Хайретдинова. *Опт. и спектр.*, 26, 717, 1969.
- [2] G. L. Vidale, R. C. Taylor. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 294, 1956.
- [3] И. М. Арефьев, В. И. Малышев. *Опт. и спектр.*, 13, 206, 1962.
- [4] И. С. Перельгин, Н. Р. Сафиуллина, В. Г. Романов. *Ж. физ. хим.*, 39, 394, 1965.
- [5] А. Е. Чичибабин. *Основные начала органической химии*, т. I. Госхимиздат, М., 1963.
- [6] М. О. Буланин, И. Д. Орлова, Д. Н. Щепкин. *Опт. и спектр.*, 19, 731, 1965.
- [7] H. G. Silver, J. L. Wood. *Spectrochim. Acta*, 19, 787, 1963.
- [8] А. К. Хайретдинова, И. С. Перельгин. *Опт. и спектр.*, 24, 926, 1968.
- [9] Р. У. Тафт. Сб. «Пространственные эффекты в органической химии», ИЛ, М., 1960.
- [10] А. К. Хайретдинова, И. С. Перельгин. *Опт. и спектр.*, 26, 62, 1969.
- [11] Д. Н. Щепкин. *ЖТЭХ*, 2, 276, 1966.

Поступило в Редакцию 20 октября 1969 г.