

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ И ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ ГИДРОКСИЛОВ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ

I. СПЕКТРЫ МОНОМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ

И. С. Перельгин и Т. Ф. Ахунов

Изучены полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп в 15 моно-, ди-, три-, тетра- и пентазамещенных хлорфенолах в разбавленных растворах в инертных растворителях. Прослежено влияние положения и числа заместителей на их структуру, полуширину и интегральную интенсивность.

На примере спиртов ранее нами [1] было показано, что введение электроотрицательных атомов хлора в радикал гидроксилсодержащего соединения (в результате изменения его протоно- и электронодонорной способности) позволяет проследить за рядом особенностей водородных связей, образуемых этими соединениями.

Представляло интерес сопоставить найденные закономерности с особенностями образования водородных связей хлорзамещенными фенолами, в которых индуктивный эффект вводимых электроотрицательных атомов сопровождается сопряжением с π -системой бензольного кольца. С этой целью нами предпринята попытка изучения водородных связей, образуемых молекулами 15 хлорзамещенных фенолов, различающихся как числом атомов хлора, так и их положением в бензольном кольце, с типичными акцепторами и донорами протона и между собой. Для сравнения в тех же условиях исследовались водородные связи, образуемые фенолом.

Номер вещества	Фенолы	Транс-форма				Цис-форма				— ΔH , ккал./моль
		ν , см^{-1}	$\Delta\nu = \nu_{\text{незам.}} - \nu_{\text{зам.}}$, см^{-1}	$\Delta\nu_{1/2}$, см^{-1}	$A \cdot 10^{-4}$, л. моль $^{-1}$, см^{-2}	ν , см^{-1}	$\Delta\nu = \nu_{\text{незам.}} - \nu_{\text{зам.}}$, см^{-1}	$\Delta\nu_{1/2}$, см^{-1}	$A \cdot 10^{-4}$, л. моль $^{-1}$, см^{-2}	
I	Фенол	3608	—	18	1.14	—	—	—	—	—
II	Орто-хлорфенол	3604	4	—	—	3545	63	20.5	1.02	1.34
III	Пара-хлорфенол	3606	2	20.3	1.26	—	—	—	—	—
IV	Мета-хлорфенол	3604	4	21.9	1.28	—	—	—	—	—
V	2,4-Дихлорфенол	3601	7	—	—	3545	63	22.7	1.17	1.25
VI	2,5-Дихлорфенол	3595	13	—	—	3539	69	21.7	1.23	1.28
VII	2,6-Дихлорфенол	—	—	—	—	3535	73	20	1.24	—
VIII	3,4-Дихлорфенол	3601	7	23	1.41	—	—	—	—	—
IX	3,5-Дихлорфенол	3599	9	24.6	1.42	—	—	—	—	—
X	2,3,4-Трихлорфенол	3601	7	—	—	3538	70	21.2	1.15	1.38
XI	2,4,5-Трихлорфенол	3590	18	—	—	3541	67	23.5	1.30	1.18
XII	2,3,6-Трихлорфенол	—	—	—	—	3531	77	24	1.21	—
XIII	2,4,6-Трихлорфенол	—	—	—	—	3536	72	23.2	1.40	—
XIV	3,4,5-Трихлорфенол	3597	11	25.8	1.43	—	—	—	—	—
XV	2,3,4,6-Тетрахлорфенол	—	—	—	—	3529	78	23.7	1.38	—
XVI	Пента-хлорфенол	—	—	—	—	3524	84	24	1.53	—

В настоящем сообщении излагаются результаты изучения спектров поглощения валентных колебаний групп O—H мономерных молекул, приведенных в таблице соединений в разбавленных растворах ($C=0.003-0.01$ M) в инертных растворителях (CCl_4 , C_2Cl_4 , циклогексан).

Спектры получены на инфракрасном спектрофотометре UR-20 с призмой из LiF. Спектральная ширина щели в области 3600 см^{-1} составляла 5.7 см^{-1} , скорость сканирования 25 см/мин^{-1} . Интегральная интенсивность полос определялась по методу Рамзая [2] с поправками на спектральную ширину щели и крылья полос с относительной погрешностью $\sim 5\%$. Исследуемые соединения тщательно очищались и осушались. Содержание основного продукта в хлорфенолах проверялось методом

газо-жидкостной хроматографии и составляло $99.9-99.99\%$. При изучении температурной зависимости использовался двухлучевой термостат специальной конструкции [3]. Температура менялась в интервале от $+20$ до $+95^\circ\text{C}$. Температурные измерения проводились в среде C_2Cl_4 .

Полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп большинства фенолов в растворах в CCl_4 одиночны и имеют симметричное строение. Полосы же поглощения пяти орто-хлорфенолов (II, V, VI, X и XI) имеют четко выраженную дублетную структуру, не зависящую ни от разбавления растворов, ни от замены CCl_4 на C_2Cl_4 и циклогексан (см. рисунок).

Высокочастотные составляющие дублетов следует отнести к колебаниям свободных групп O—H в транс-форме, а низкочастотные — к колебаниям этих групп в цис-форме, стабилизированной внутримолекулярной водородной связью [4-6]. Такое отнесение полностью согласуется как с фактом наличия дублетной структуры только у орто-замещенных хлорфенолов, так и с поведением основных параметров этих полос при изменении температуры или протоноакценторных свойств среды.

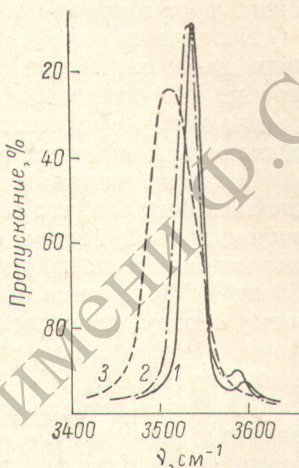
При повышении температуры растворов интенсивность низкочастотных компонент несколько уменьшается, а высокочастотных растет. Если предположить, что коэффициенты поглощения полос, относящихся к молекулам различных конформаций, в используемом температурном интервале не зависят от температуры или имеют одинаковую зависимость, то, воспользовавшись уравнением

$$\ln \frac{D_{\text{цис.}}}{D_{\text{транс.}}} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}, \quad (1)$$

где $D_{\text{цис.}}$ и $D_{\text{транс.}}$ — оптические плотности соответственно низкочастотной и высокочастотной компонент дублетов, можно найти разности энтальпий ($-\Delta H$) для двух типов изомеров данного фенола. Полученные значения приведены в таблице. Они хорошо коррелируют с величинами $\nu_{\text{транс.}} - \nu_{\text{цис.}}$ для изомеров данного фенола. Зависимость этих величин описывается уравнением

$$-\Delta H = 2.26 \cdot 10^{-2} (\nu_{\text{транс.}} - \nu_{\text{цис.}}). \quad (2)$$

В растворах орто-хлорфенолов в бензоле наблюдается только одна полоса поглощения, смещенная в сторону меньших частот относительно положения соответствующих полос в растворах CCl_4 и циклогексана (см. рисунок) и обусловленная поглощением молекул фенолов в транс-



Полосы поглощения валентного колебания гидроксильной группы 2,4-дихлорфенола в растворах в циклогексане (1), CCl_4 (2) и бензоле (3). Концентрация фенола 0.01 M.

форме, возмущенных межмолекулярной водородной связью с π -системой бензола.

Фенолы I, III, IV, VIII, IX и XIV существуют только в транс-, а VII, XII, XIII, XV и XVI только в цис-форме. Основные параметры соответствующих полос поглощения приведены в таблице.

Анализ таблицы показывает, что введение атомов хлора в мета- и пара-положения мало влияет на поведение полосы поглощения группы O—H. Наблюдается лишь небольшое смещение ее в сторону меньших частот, увеличение полуширины и интегральной интенсивности. Смещения растут по мере увеличения числа вводимых в радикал электроотрицательных атомов. Однако аддитивности влияния не наблюдается. Наибольший сдвиг дает введение заместителя в мета-положение.

Незначительно меняется и положение полос транс-форм орто-замещенных ди- и трихлорфенолов. К сожалению, измерить с достаточной точностью полуширины и интегральные интенсивности этих полос не представляется возможным ввиду их малой интенсивности и перекрывания с полосами поглощения молекул цис-форм.

Более значительны изменения в положении полос цис-форм ортозамещенных фенолов, что следует отнести к влиянию образования в них внутримолекулярной водородной связи. У орто-хлорфенола смещение полосы поглощения в сторону меньших частот по сравнению с фенолом составляет 63 см^{-1} . Увеличение числа вводимых атомов хлора приводит уже к меньшему сдвигу, сравнимому с явлением, наблюдаемым в молекулах транс-форм. Сходны и изменения в полуширинах и интегральных интенсивностях полос (A).

Для мета- и пара-замещенных соединений наблюдается плавная корреляция значений $\Delta\nu_{1/2}$ и A с $\Delta\nu$. Параметры же полос поглощения ортозамещенных фенолов подобной зависимости не обнаруживают.

Отсутствие корреляции между основными параметрами полос поглощения орто-замещенных фенолов следует, по-видимому, объяснить двояким влиянием замещения на состояние гидроксильной группы в цис-изомере. С одной стороны, в силу индуктивного эффекта вводимых в радикал электроотрицательных атомов должна расти ее протондонорная способность [1] и, следовательно, $\Delta\nu$, $\Delta\nu_{1/2}$ и A. Вместе с тем в силу эффекта сопряжения электронов атомов хлора с π -системой кольца, видимо, уменьшается протонакцепторная способность атома хлора, находящегося в орто-положении. На значения $\Delta\nu$, $\Delta\nu_{1/2}$ и A влияют оба эти явления, действующие в противоположных направлениях и в свою очередь не одинаковым образом зависящие от положения в кольце введенных атомов хлора и их числа. Этим же, очевидно, следует объяснить и тот факт, что введение второго и третьего атомов хлора в радикал орто-фенолов не только не увеличивает значения $-\Delta H$, но, за исключением 2,3,4-трихлорфенола, даже уменьшает их.

Литература

- [1] И. С. Перельгин, А. К. Хайретдинова. Опт. и спектр., 24, 926, 1968; 26, 62, 717, 1969.
- [2] D. A. Ramsay. J. Am. Chem. Soc., 74, 72, 1952.
- [3] Т. Ф. Ахунов, И. С. Перельгин. VII Сибирское совещ. по спектр. Тез. докл., 6. Кемерово, 1969.
- [4] U. Dabrowska, T. Urbanski. Roczn. Chem., 37, 805, 1963.
- [5] A. W. Baker, A. T. Shulgin. Can. J. Chem., 43, 650, 1965.
- [6] А. Е. Луцкий, С. В. Семеновко. ЖФХ, 43, 356, 1969.