

УДК 535.34=15+539.194

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ И ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ
ГИДРОКСИЛОВ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ

II. КОМПЛЕКСЫ С АЦЕТОНИТРИЛОМ

И. С. Перельгин и Т. Ф. Ахунов

По полосам поглощения валентных колебаний гидроксильных групп изучены межмолекулярные водородные связи, образуемые фенолом и пятнадцатью его моно-, ди-, три-, тетра- и пентахлорзамещенными производными с ацетонитрилом в среде CCl_4 . Найдены корреляции спектроскопических и термодинамических величин, характеризующих указанные связи между собой и константами Гаммета заместителей.

В настоящем сообщении излагаются результаты спектроскопического изучения межмолекулярных водородных связей, образуемых молекулами фенола и пятнадцатью его хлорзамещенных производных (см. таблицу) с одним и тем же акцептором протона в среде CCl_4 .

Изучение названных систем предоставляет благоприятную возможность исследования особенностей образования межмолекулярных водородных связей гидроксилсодержащими соединениями и установления соотношений между их спектроскопическими и термодинамическими характеристиками.

В качестве акцептора протона использовался ацетонитрил. Выбор ацетонитрила объясняется как отсутствием у него собственных полос поглощения в области валентных колебаний группы O—H , так и оптимальной величиной смещения изучаемых полос в результате образуемых водородных связей, позволяющей, с одной стороны, избежать искажающего влияния на наблюдаемую спектральную картину резонанса Ферми [1, 2], а с другой — в силу достаточной удаленности смещенной полосы от полосы поглощения мономерных молекул фенолов — исследование параметров обеих полос с достаточной точностью. Кроме того, общность исследованных методов позволяет сопоставить полученные результаты с найденными нами ранее [3] характеристиками комплексов ацетонитрила с хлорзамещенными спиртами.

Спектры получены на спектрофотометрах UR-20 и ИКС-14 с призмой из LiF. Спектральная ширина щели составляла 5.7 см^{-1} , скорость сканирования $25 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$. Концентрация фенолов в каждой системе была постоянной и составляла 0.003 М/л . Концентрация ацетонитрила варьировалась от 0.025 до 1 М/л . При температурных исследованиях ($20 \div 70^\circ \text{C}$) использовалась двухлучевая герметичная кювета с автоматической стабилизацией заданного значения температуры [4]. Прямые, описывающие корреляции величин, проводились по методу наименьших квадратов. Нумерация точек на рисунках дана согласно обозначению фенолов в таблице.

Полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп мономерных молекул исследуемых фенолов в среде CCl_4 описаны нами в [5]. Дублетное строение этих полос в фенолах II, V, VI, X и XI объяснено наличием изомеров в транс- и цис-конформациях. Последние стабилизированы внутримолекулярной водородной связью. В спектрах фенолов

Спектроскопические и термодинамические характеристики комплексов фенолов с ацетонитрилом в среде CCl_4

№ п.п.	Фенолы	$\Sigma \sigma$	ν , см^{-1}	ν_E , см^{-1}	$\Delta \nu = \nu - \nu_E$, см^{-1}	$\Delta \nu_{1/2}^E$, см^{-1}	$A_m \cdot 10^{-1}$, л · м ⁻¹ · см ⁻²	$A_E \cdot 10^{-1}$, л · м ⁻¹ · см ⁻²	$K_{+22^\circ \text{C}}$, л · м ⁻¹	$-\Delta H$, ккал/м
I	Фенол	0.00	3608	3441	167	116	1.14	5.04	6.10	3.4
II	Орто-хлор-фенол	0.40	3604	3410	194	148	1.02	5.30	0.60	3.8
III	Пара-хлор-фенол	0.23	3606	3423	183	126	1.26	5.25	6.80	3.6
IV	Мета-хлор-фенол	0.37	3604	3412	192	131	1.28	5.55	7.22	3.7
V	2,4-Дихлор-фенол	0.63	3601	3389	212	160	1.17	5.91	1.27	4.0
VI	2,5-Дихлор-фенол	0.77	3595	3376	219	165	1.23	6.10	1.84	4.2
VII	2,6-Дихлор-фенол	0.80	3600	3386	214	185	1.24	6.02	0.90	4.1
VIII	3,4-Дихлор-фенол	0.60	3601	3395	206	138	1.41	5.75	7.87	3.9
IX	3,5-Дихлор-фенол	0.74	3599	3382	217	142	1.42	5.96	8.30	4.1
X	2,3,4-Трихлор-фенол	1.00	3601	3368	233	175	1.15	6.20	2.30	4.4
XI	2,4,5-Трихлор-фенол	1.00	3590	3356	234	174	1.30	6.46	2.46	4.4
XII	2,3,6-Трихлор-фенол	1.17	3596	3362	234	202	1.21	6.35	1.50	4.3
XIII	2,4,6-Трихлор-фенол	1.03	3598	3367	231	200	1.40	6.23	1.44	4.3
XIV	3,4,5-Трихлор-фенол	0.97	3597	3369	228	150	1.43	6.27	9.00	4.3
XV	2,3,4,6-Тетрахлорфенол	1.40	3594	3344	250	214	1.38	6.64	2.17	4.6
XVI	Пента-хлор-фенол	1.77	3590	3320	270	230	1.53	7.10	2.81	4.8

I, III, IV, VIII, IX и XIV наблюдаются только полосы поглощения транс-форм, а VII, XII, XIII, XV и XVI — только полосы поглощения внутримолекулярно связанных гидроксильных групп.

В тройных системах $\text{CCl}_4 + \text{фенол} + \text{ацетонитрил}$ наряду с полосами поглощения молекул фенолов, растворенных в чистом CCl_4 , наблюдается появление новых, широких, смещенных в сторону меньших частот полос поглощения (рис. 1), увеличивающих свою интенсивность по мере увеличения концентрации ацетонитрила. Интенсивность полос поглощения, наблюдающихся в разбавленных растворах фенолов в чистом CCl_4 , при этом уменьшается. Взаимозависимость интенсивностей этих полос в каждой системе свидетельствует о том, что и та и другая относятся к группе $\text{O}-\text{H}$, а смещенные к низким частотам полосы следует отнести молекулам фенола, участвующим в межмолекулярных водородных связях $\text{R}-\text{O}-\text{H} \cdots \text{N} \equiv \text{C}-\text{CH}_3$.

Параметры полос поглощения молекул фенолов, входящих в состав комплексов (ν_k , $\Delta \nu_{1/2}^E$, A_k), приведены в таблице. Здесь же указаны соответствующие значения (ν , A_m) полос поглощения транс-форм мономерных молекул фенолов, растворенных в чистом CCl_4 . Поскольку образование межмолекулярной водородной связи предполагает разрыв внутримолекулярного взаимодействия, значения ν для тех фенолов, которые имеют только внутримолекулярно связанные гидроксильные группы, рассчитывались путем суммирования величин смещений полос поглощения транс-форм монозамещенных фенолов в результате введения атомов хлора соответственно в орто-, мета- и пара-положения.

Величины смещений ($\Delta\nu$) и полуширин ($\Delta\nu_{1/2}^K$) полос поглощения гидроксильных групп молекул фенолов, входящих в состав комплексов, зависят от концентрации ацетонитрила. Для фенола эта зависимость показана на рис. 2. Аналогичный эффект наблюдался и ранее рядом исследователей для комплексов гидроксилсодержащих соединений с акцепторами прото-

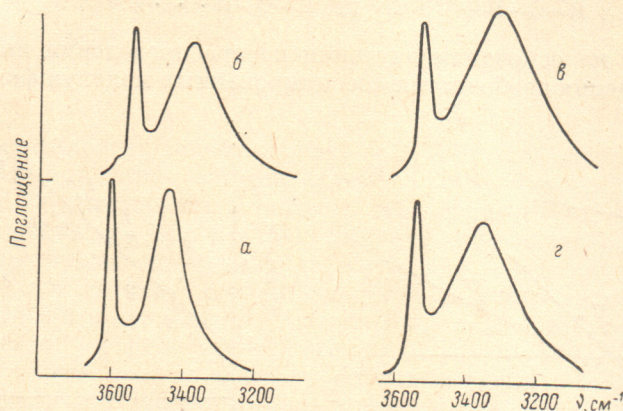


Рис. 1. Полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп в тройных системах $\text{CCl}_4 + \text{фенол} + \text{ацетонитрил}$.

а — Фенол+ацетонитрил (0.2 М), б — 2,4-дихлорфенол+ацетонитрил (0.5 М), в — 2,4,6-трихлорфенол+ацетонитрил (1 М), г — пентахлорфенол+ацетонитрил (0.75 М). Концентрация фенолов во всех системах 0.003 М/л.

нов [6-12]. Возможные причины этого явления рассмотрены в работах [7, 9, 12]. Не вдаваясь в анализ этих причин, мы считаем наиболее целесообразным сопоставление значений $\Delta\nu$ и $\Delta\nu_{1/2}^K$ для комплексов различных доноров протона с одним и тем же акцептором при соответственно равных концентрациях и того и другого. Приведенные значения соответствуют концентрации ацетонитрила в 1 М/л.

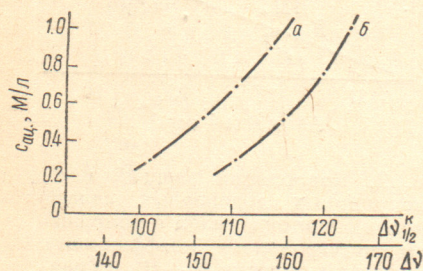


Рис. 2. Зависимость величины смещения (а) и полуширины (б) полосы поглощения молекул фенола, входящей в состав комплекса, от концентрации ацетонитрила.

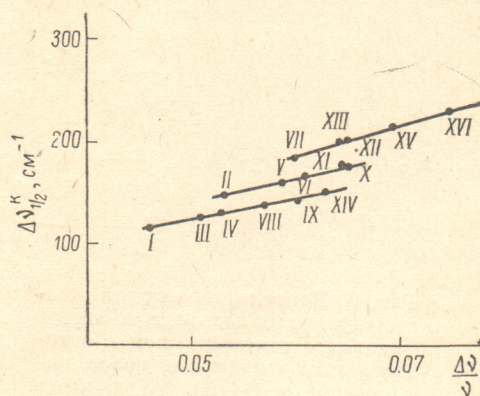


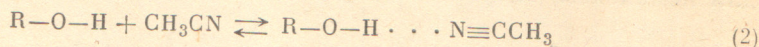
Рис. 3. Корреляция полуширин и относительных смещений полос поглощения гидроксильных групп фенолов, участвующих в межмолекулярной водородной связи с ацетонитрилом.

Значения $\Delta\nu$, $\Delta\nu_{1/2}^K$ и интегрального коэффициента поглощения смещенных полос (A_K) зависят от положения заместителей в бензольном кольце и неуклонно растут по мере увеличения их числа. Корреляции величин $\Delta\nu/\nu$ и $\Delta\nu_{1/2}^K$ обнаруживают линейные зависимости для трех групп фенолов, имеющих одного, двух или не имеющих заместителей в орто-положении (рис. 3). Все три прямые пересекаются в одной точке на оси ординат, соответствующей значению $\Delta\nu_{1/2}^K = 24 \text{ см}^{-1}$.

Константы равновесия

$$K = \frac{c_{\kappa}}{c_{\phi} c_{\text{ац.}}} \quad (1)$$

реакций образования комплексов с водородной связью



можно найти на основании изучения перераспределения интенсивностей полос поглощения свободных и ассоциированных молекул фенолов при из-

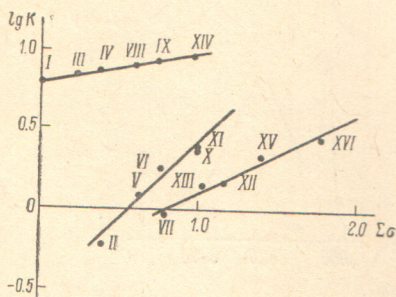


Рис. 4. Зависимость константы ассоциации фенолов с ацетонитрилом от суммарной константы Гаммета заместителей.

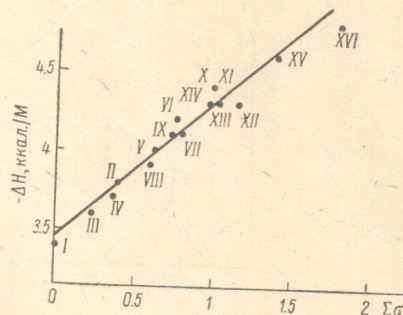


Рис. 5. Зависимость энергий межмолекулярных водородных связей фенолов с ацетонитрилом от суммарной константы Гаммета заместителей.

менении концентрации акцептора протона в тройных смесях, воспользовавшись уравнением [3]

$$\frac{c_{\phi}^0 c_{\text{ац.}}^0}{B_{\kappa} d} = \frac{1}{A_{\kappa}} (c_{\phi}^0 + c_{\text{ац.}}^0) + \frac{1}{K A_{\kappa}}, \quad (3)$$

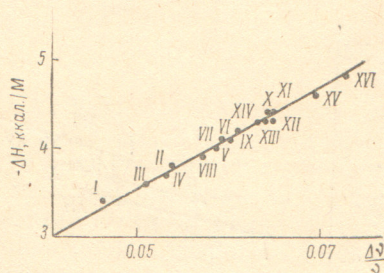


Рис. 6. Корреляция энергий межмолекулярных водородных связей фенолов с ацетонитрилом с относительным смещением полос поглощения $\nu(\text{O}-\text{H})$. (Уравнение прямой: $-\Delta H = 65 \Delta \nu / \nu$).

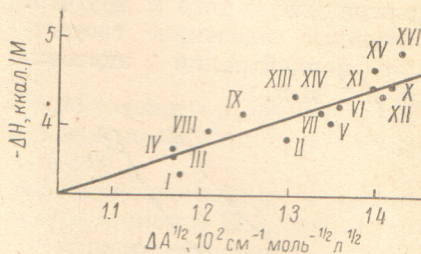


Рис. 7. Корреляция энергий межмолекулярных водородных связей фенолов с ацетонитрилом с приращением интегрального коэффициента поглощения полос $\nu(\text{O}-\text{H})$. (Уравнение прямой: $-\Delta H = 3.06 \Delta A^{1/2}$).

где c_{ϕ}^0 и $c_{\text{ац.}}^0$ — начальные концентрации фенолов и ацетонитрила; c_{κ} , c_{ϕ} и $c_{\text{ац.}}$ — соответственно концентрации комплексов, мономерных молекул фенола и ацетонитрила в тройных смесях,

$$B_{\kappa} = \int \ln \frac{I_0}{I} d\nu,$$

d — толщина кюветы.

Значения K при комнатной температуре приведены в таблице. Сопоставление значений $\lg K$ с суммой констант Гаммета ($\Sigma \sigma$) [13, 14], характеризующих полный (индуктивный и резонансный) эффект введения электроотрицательных заместителей в радикал фенолов, обнаруживает

наличие трех линейных зависимостей для указанных выше групп фенолов (рис. 4). Они наглядно показывают существенное уменьшение констант ассоциации при введении заместителей в орто-положения. В пределах же каждой группы ассоциация растет по мере увеличения константы Гаммета.

Температурная зависимость констант равновесия, согласно уравнению Вант—Гоффа

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}, \quad (4)$$

позволяет определить значения энергий ($-\Delta H$) образующихся водородных связей. Их значения, определенные с относительной погрешностью ± 0.2 ккал./М, приведены в таблице. Как видно из таблицы, они растут по мере увеличения эффекта заместителей, причем зависимость величин $-\Delta H$ и $\Sigma \sigma$ описывается одной прямой для всех изученных фенолов (рис. 5). Если за меру протонодонорной способности фенолов принять энергии образующихся водородных связей, то можно утверждать, что она линейно растет с ростом суммарного эффекта заместителей и в отличие от константы ассоциации не зависит от их положения в бензольном кольце.

Значения $-\Delta H$ линейно коррелируют как с величинами относительных смещений полос поглощения (рис. 6), так и со значениями $\Delta A^{1/2} = A^{1/2}_k - A^{1/2}_m$ (рис. 7), характеризующими приращение интегрального коэффициента поглощения полосы гидроксильной группы в результате образования водородной связи [15]. Бóльший разброс точек во втором случае, по-видимому, обусловлен бóльшей погрешностью в измерениях интегрального коэффициента поглощения по сравнению с точностью определения положения полос.

Литература

- [1] A. Hall, J. L. Wood. *Spectrochim. Acta*, **23A**, 1257, 1967.
- [2] Б. В. Рассадин, А. В. Иогансен. *Ж. прикл. спектр.*, **10**, 290, 1969.
- [3] А. К. Хайретдинова, И. С. Перелыгин. *Опт. и спектр.*, **26**, 62, 1969.
- [4] Т. Ф. Ахунов, И. С. Перелыгин. VII Сибирское Совещание по спектроскопии. Тез. докл., 6. Кемерово, 1969.
- [5] И. С. Перелыгин, Т. Ф. Ахунов. *Опт. и спектр.*, **29**, 516, 1970.
- [6] I. Finch, E. Lippincott. *J. Phys. Chem.*, **61**, 894, 1957.
- [7] M. van Thiel, E. F. Becker, G. C. Pimentel. *J. Chem. Phys.*, **27**, 95, 1957.
- [8] E. D. Becker. *Spectrochim. Acta*, **17**, 436, 1961.
- [9] A. Allerhand, P. R. Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 371, 1963.
- [10] D. A. Jones, J. G. Watkinson. *J. Chem. Soc.*, 2366, 1964.
- [11] S. C. White, H. W. Thompson. *Proc. Roy. Soc.*, **A291**, 460, 1966.
- [12] L. J. Bellamy, K. J. Morgan, R. J. Pace. *Spectrochim. Acta*, **22**, 535, 1966.
- [13] H. W. Thompson, G. Stell. *Trans. Farad. Soc.*, **52**, 1451, 1956.
- [14] M. Chorton. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2033, 1964.
- [15] А. В. Иогансен. Докт. дисс., М., 1969.

Поступило в Редакцию 16 апреля 1970 г.