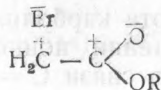


ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. Е. ЧЕРНИЦКАЯ и Я. К. СЫРКИН, член-корреспондент АН СССР
РАМАН-СПЕКТРЫ ГАЛОИДОЗАМЕЩЕННЫХ ЭФИРОВ
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Сопоставление опытного материала по раман-спектрам соединений, содержащих карбонильную связь, приводит к заключению, что характеристическая частота этой связи претерпевает изменения в зависимости от структуры молекулы (1). Если в карбонильной связи заметно представлено состояние с пониженной кратностью связи $\text{>}\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{O}}$, то частота уменьшается. Это наблюдается, например, в мочеvine. При появлении структуры с повышенной кратностью связи ($\text{C}\equiv\overset{+}{\text{O}}$) частота увеличивается. Это имеет место в фосгене ($\nu = 1810 \text{ см}^{-1}$) и в CH_3COF ($\nu = 1840 \text{ см}^{-1}$). Повидимому, эффект изменения частоты в значительной степени обусловлен наложением структур с разной кратностью связи. Некоторую роль в изменении частоты может играть эффект массы (2), но, как показывает большой опытный материал, изменение характеристической частоты в значительной степени связано с резонансом.

С этой точки зрения представляет интерес исследование спектров α -галогидозамещенных эфиров карбоновых кислот. В карбонильной связи представлена структура с однократной связью $\text{>}\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{O}}$, которая определяет сильно полярный характер этой связи. В связи $\text{C}-\text{Hal}$, например в $\text{C}-\text{Br}$, представлена структура $\text{>}\overset{+}{\text{C}}\overset{-}{\text{Br}}$. В α -галогидозамещенном эфире, таким образом, может возникнуть структура



Но такая структура должна быть подавлена вследствие того, что два соседних атома углерода положительно заряжены. Поэтому можно ожидать, что в карбонильной связи несколько уменьшается вес ионного состояния и увеличивается вес чистого ковалентного состояния $\text{>}\text{C}=\text{O}$ с двойной связью. Если это так, то можно ожидать, что, благодаря увеличению кратности связи, характеристическая частота $\text{C}=\text{O}$ должна быть несколько выше, чем в незамещенных эфирах.

Раман-спектры α -замещенных эфиров снимались разными авторами (3). Для выяснения вопроса об изменении частоты карбонильной связи мы сняли спектры разных α -замещенных эфиров, обратив особое внимание на значение частоты $\text{C}=\text{O}$.

Нами были исследованы спектры этилового эфира бромуксусной кислоты; метилового, этилового и пропилового эфиров α -бромпропио-

новой кислоты; этилового эфира α -броммасляной кислоты; метилового и этилового эфиров α -бромизомасляной кислоты; этилового эфира α -хлорпропионовой кислоты и этилового эфира фумаровой кислоты,

В таблице сопоставлены частоты карбонильной связи в эфирах с частотами соответствующих α -галогидозамещенных. Значения частот незамещенных эфиров взяты из работы Кольрауша, Кепля и Понграца (4). Как видно, во всех случаях частота C=O-связи повышается при переходе от эфира к α -галогидозамещенному эфиру.

$\Delta\nu_{C=O}$	$\Delta\nu_{C=O}$
$\text{CH}_3 - \text{COOC}_2\text{H}_5 \dots \dots \dots 1736$	$\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{COOC}_2\text{H}_5 \dots \dots \dots 1740$
$\text{CH}_2\text{Br} - \text{COOC}_2\text{H}_5 \dots \dots \dots 1743$	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{COOC}_2\text{H}_5 \dots \dots \dots 1731$
$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{COOCH}_3 \dots \dots \dots 1733$	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CHBr} - \text{COOC}_2\text{H}_5 \dots \dots \dots 1737$
$\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{COOCH}_3 \dots \dots \dots 1741$	$(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - \text{COOCH}_3 \dots \dots \dots 1733$
$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{COOC}_2\text{H}_5 \dots \dots \dots 1731$	$(\text{CH}_3)_2 - \text{CBr} - \text{COOCH}_3 \dots \dots \dots 1741$
$\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{COOC}_2\text{H}_5 \dots \dots \dots 1736$	$(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5 \dots \dots \dots 1729$
$\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{COOC}_2\text{H}_5 \dots \dots \dots 1746$	$(\text{CH}_3)_2 - \text{CBr} - \text{COOC}_2\text{H}_5 \dots \dots \dots 1738$
$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{COOC}_3\text{H}_7 \dots \dots \dots 1735$	

Естественно выяснить вопрос, не объясняется ли повышение частоты карбонильной связи эффектом массы. Однако сопоставление большого материала по эфирам карбоновых кислот показывает, что замена водорода на алкил (CH_3 , C_2H_5 и т. д.) не влияет закономерно на частоту.

Укажем, что, по данным Ченга и других авторов, усредненные частоты C=O-связи имеют следующие значения:

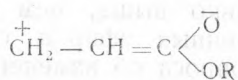
в	$\text{CH}_3 - \text{COOR} - 1736$
»	$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{COOR} - 1747$
»	$\text{CHCl}_2 - \text{COOR} - 1750$
»	$\text{CCl}_3 - \text{COOR} - 1763$

По нашим данным, в $\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{COOC}_2\text{H}_5$ карбонильная частота равна 1746 см^{-1} . Так как в связи C—Cl вес ионного состояния больше, чем в C—Br, то естественно, что в α -хлорзамещенных эфирах частота C=O-связи повышена больше, чем в α -бромзамещенных.

В связи с этим интересно отметить, что в β -хлорпроизводном $\text{ClCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOC}_2\text{H}_5$ частота карбонильной связи равна 1727 см^{-1} . Действительно, в этом соединении ионное состояние в связи C—Cl не мешает ионной структуре в связи C=O, ибо эти связи разделены CH_2 -группой.

Что касается частот связей C—Br, то можно отметить, что в исследованных нами α -бромзамещенных эфирах для нее не наблюдается закономерного хода. Величина этой частоты колеблется в интервале от 542 до 563 см^{-1} .

Если связь C=O сопряжена с двойной связью C=C, то частота понижается от 1735 до 1720 см^{-1} в соответствии со структурой



Но в этиловом эфире фумаровой кислоты $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5$ такие структуры взаимно подавляются. Вследствие этого частота понижена лишь незначительно, а именно, до 1730 см^{-1} .

Экспериментальная часть

Ниже приведены измеренные спектры.

$\text{CH}_2\text{Br} - \text{COOC}_2\text{H}_5$: 332 (2); 377 (1); 442 (0); 553 (6); 667 (3b); 862 (2b); 918 (2); 947 (0); 1028 (2b); 1111 (3bb); 1209 (3b); 1283 (0); 1393 (1); 1411 (0); 1450 (4bb); **1743** (4); 2887 (0); 2933 (3); 2977 (6b).

$\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{COOCH}_3$: 273 (3); 343 (3); 540 (3); 551 (2); 596 (1); 611 (1); 654 (3); 674 (5); 760 (4); 855 (4); 962 (2); 983 (3); 1000 (1); 1022 (2); 1063 (3); 1090 (3); 1112 (4); 1158 (4); 1194 (1); 1232 (4); 1448 (6b); **1741** (4b); 2842 (2); 2875 (2); 2930 (5); 2956 (4); 2995 (4); 3095 (3); 3124 (3).

$\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{COOC}_2\text{H}_5$: 273 (5); 376 (4); 545 (1); 575 (1); 604 (1); 652 (1); 673 (2); 770 (3); 797 (2); 871 (3); 887 (5); 995 (1); 1021 (2); 1081 (2); 1099 (1); 1111 (5); 1162 (1); 1224 (2); 1398 (4); 1450 (6); **1736** (8); 2871 (2); 2933 (8); 2978 (5).

$\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{COOC}_3\text{H}_7$: 275 (5); 337 (1); 379 (4); 464 (1); 544 (5bb); 648 (4); 678 (3); 770 (4); 811 (1); 861 (4b); 898 (1); 986 (5b); 1024 (3); 1071 (2); 1108 (3); 1237 (1); 1246 (3); 1390 (3); 1452 (8); **1739** (5); 2876 (2); 2939 (8); 2984 (5).

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHBr} - \text{COOC}_2\text{H}_5$: 310 (8); 329 (2); 390 (1); 468 (1); 542 (1); 592 (2); 672 (4); 783 (6); 811 (4); 870 (4); 899 (3); 931 (1); 964 (1); 1026 (6b); 1081 (3); 1099 (3); 1152 (4); 1165 (4); 1191 (4); 1215 (2); 1251 (2); 1291 (2); 1334 (2); 1388 (3); 1450 (8b); 1538 (1); 1648 (1); 1737 (1); 2877 (2); 2936 (6); 2975 (4b).

$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CBr} - \text{COOCH}_3$: 225 (2); 248 (2); 270 (3); 302 (6); 353 (3); 489 (4bb); 557 (2); 649 (5); 768 (4); 885 (2); 921 (4); 995 (5); 1018 (2); 1057 (1); 1112 (4); 1165 (2); 1197 (1); 1286 (2); 1389 (3); 1443 (7b); **1741** (6); 2859 (2); 2875 (2); 2937 (5bb); 2957 (3); 2984 (3); 3011 (3).

$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CBr} - \text{COOC}_2\text{H}_5$: 263 (1); 334 (8); 390 (4); 423 (2); 479 (4bb); 505 (8); 514 (5); 563 (2); 585 (2); 647 (8); 713 (3); 735 (5); 744 (2); 766 (6); 790 (5); 806 (3); 856 (6); 873 (4); 945 (2); 1026 (2); 1110 (7); 1164 (4); 1199 (1); 1276 (1); 1287 (1); 1384 (2); 1397 (3); 1451 (8); **1736** (6); 2877 (1); 2934 (4b); 2981 (5).

$\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{COOC}_2\text{H}_5$: 241 (1); 250 (1); 302 (1); 340 (1); 380 (3); 479 (1); 605 (1); 614 (1); 637 (1); 691 (2); 709 (2); 777 (2); 794 (3); 864 (7); 900 (3); 991 (5); 1026 (4); 1090 (3); 1107 (5); 1118 (4); 1252 (2); 1346 (1); 1390 (1); 1454 (10); **1745** (8); 2879 (2); 2937 (9); 2983 (7).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5$: 159 (3); 191 (3); 257 (2); 291 (2); 353 (2); 392 (2); 422 (2); 601 (1); 650 (2); 876 (4); 894 (4); 1034 (2); 1104 (4); 1167 (2); 1211 (6); 1260 (4); 1306 (4); 1376 (2); 1396 (2); 1453 (6); 1647 (2); 1665 (8); **1730** (8).

Физико-химический институт
им. Карпова

Поступило
21 XII 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Wolkenstein and J. Syrkin, *Acta Physicochimica URSS*, **10**, 677 (1939). ² E. Prileshaeva, J. Syrkin and M. Wolkenstein, *Acta Physicochimica URSS*, **14**, 119 (1941). ³ H. C. Cheng, *Z. phys. Chem. (B)*, **24**, 293 (1934); O. Burkard u. L. Kahovec, *Monatsh. Chem.*, **71**, 333 (1938); L. Kahovec u. K. W. Kohlrausch, *Monatsh. Chem.*, **74**, 115 (1942). ⁴ K. W. Kohlrausch, F. Köppl u. A. Pongratz, *Z. phys. Chem. (B)*, **22**, 359 (1933).