

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Х. ХАЛИЛОВ и П. П. ШОРЫГИН

**ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ ПОЛОС КОМБИНАЦИОННОГО  
РАССЕЯНИЯ СВЕТА ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА  
ОТ ИХ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ**

*(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 10 III 1951)*

Изучение интенсивности полос в спектрах комбинационного рассеяния света с пользой применяется для исследования строения молекул, для расшифровки сложных спектров, а также для количественного молекулярного анализа. Для этих целей необходимы измерения интенсивности полос в объективной шкале (1).

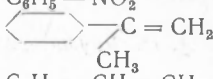
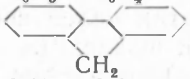
В настоящей работе измерены коэффициенты интенсивности полос в спектрах комбинационного рассеяния ряда ароматических соединений, в том числе полос бензольного кольца (полносимметричное колебание кольца с частотой около  $1000\text{ см}^{-1}$  и антисимметричное колебание кольца с частотой около  $1600\text{ см}^{-1}$ ) и полос валентных колебаний замещающих групп (полосы  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{NO}_2$  и др.).

Спектры комбинационного рассеяния были получены с помощью трехпризменного спектрографа Цейсса с линейной дисперсией  $27\text{ \AA}/\text{мм}$ . Ширина щели спектрографа соответствовала  $20\text{ см}^{-1}$ . Для возбуждения спектра использовалась ртутная линия  $4358,3\text{ \AA}$ . Измерение интенсивности полос производилось методом фотографической фотометрии с нанесением марок почернения. При этом мы пользовались методом введения в исследуемое вещество добавки «внутреннего эталона». Эталонным веществом был взят  $\text{CCl}_4$  или циклогексан. Сравнение интенсивностей производилось по линиям  $459$  и  $313\text{ см}^{-1}$   $\text{CCl}_4$  или  $1442\text{ см}^{-1}$  циклогексана. Интенсивность последней линии была калибрована по линии  $313\text{ см}^{-1}$   $\text{CCl}_4$ . Почти все вещества были исследованы в виде растворов в  $\text{CCl}_4$  при концентрациях от  $0,5$  до  $10\%$ .

Фотометрированием на регистрирующем микрофотометре Цейсса определялась интенсивность полос в максимуме, которая при широкой щели спектрографа приблизительно определяла интегральную интенсивность полос. За единицу интенсивности принята  $0,01$  интенсивности линии  $313\text{ см}^{-1}$   $\text{CCl}_4$  (при пересчете на равные молярные концентрации).

Данные, приведенные в табл. 1, являются средними значениями из результатов  $3-4$  повторных измерений. Точность определения коэффициентов интенсивности составляла около  $\pm 10\%$  от измеряемой величины.

Опытные данные показали, что у соединений, не содержащих сопряженных кратных связей, коэффициенты интенсивности одноименных полос валентных колебаний определенных атомных групп приблизительно одинаковы (2-8). При наличии сопряжения наблюдается резкое

№№ групп	Соединение	Структурная формула	Коэффициент интенсивности полос			
			1000 см <sup>-1</sup>	1600 см <sup>-1</sup>	C = C	C = O
I	Толуол . . . . .	$C_6H_5 - CH_3$	66	23	—	—
	Ацетон . . . . .	$CH_3 - CO - CH_3$	—	—	—	9
	Фенол . . . . .	$C_6H_5 - OH$	120	36	—	—
	Хлорбензол . . . . .	$C_6H_5 - Cl$	—	35	—	—
	Бензотрихлорид . . . . .	$C_6H_5 - CCl_3$	95	65	—	—
	Анилин . . . . .	$C_6H_5 - NH_2$	120	160	—	—
II	Бензамид . . . . .	$C_6H_5 - CO - NH_2$	120	110	—	64
	Метилбензоат . . . . .	$C_6H_5 - CO - OCH_3$	—	105	—	88
	Ацетофенон . . . . .	$C_6H_5 - CO - CH_3$	115	180	—	165
	Бензонитрил . . . . .	$C_6H_5 - C \equiv N$	120	140	—	320*
	Нитробензол . . . . .	$C_6H_5 - NO_2$	110	220	—	720**
	$\alpha$ -метилстирол . . . . .		130	200	230	—
	Стирол . . . . .	$C_6H_5 - CH = CH_2$	—	240	330	—
III	Дифенил . . . . .	$C_6H_5 - C_3H_5$	235	730	—	—
	<i>p</i> -дифенилбензол . . . . .	$C_6H_5 - C_6H_4 - C_6H_5$	690	6260	—	—
	Флуорен . . . . .		—	1950	—	—
	Стильбен . . . . .	$C_6H_5 - CH = CH - C_6H_5$	—	6100	7200	—
IV	Этиловый эфир коричной к-ты . . . . .	$C_6H_5 - CH = CH - CO - OR$	—	920	1960	290
	Бензальацетон . . . . .	$C_6H_5 - CH = CH - CO - CH_3$	—	—	—	600
	Коричный альд. . . . .	$C_6H_5 - CH = CH - COH$	390	1900	3200	1520
	Кротоновый альд. . . . .	$CH_3 - CH = CH - COH$	—	—	110	220
	Окись мезитила . . . . .	$(CH_3)_2C = C - CO - CH_3$	—	—	165	75
V	Форон . . . . .	$(CH_3)_2C \cdot CH \cdot CO \cdot CH \cdot C(CH_3)_2$	—	—	255	155
	Бензофенон . . . . .	$C_6H_5 - CO - C_6H_5$	220	500	—	310
	Кетон Михлера . . . . .	$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$	—	18000	—	4000
VI	<i>p</i> -нитротолуол . . . . .	$NO_2 - C_6H_4 - CH_3$	—	—	—	1230**
	<i>p</i> -нитрофторбензол . . . . .	$NO_2 - C_6H_4 - F$	—	—	—	820**
	<i>p</i> -нитрохлорбензол . . . . .	$NO_2 - C_6H_4 - Cl$	—	—	—	1360**
	<i>p</i> -нитробромбензол . . . . .	$NO_2 - C_6H_4 - Br$	—	—	—	1200**
	<i>p</i> -нитробензальдегид . . . . .	$NO_2 - C_6H_4 - COH$	—	—	—	1110**
	<i>p</i> -нитробензоилхлорид . . . . .	$NO_2 - C_6H_4 - COCl$	—	—	—	1080**
	<i>p</i> -нитрофенол*** . . . . .	$NO_2 - C_6H_4 - OH$	—	—	—	4000**
	<i>p</i> -нитроанилин*** . . . . .	$NO_2 - C_6H_4 - NH_2$	—	—	—	20000**
	Анион <i>p</i> -нитробензойной к-ты**** . . . . .	$NO_2 - C_6H_5 - COO'$	—	—	—	880**

\* Эта цифра относится к интенсивности полосы  $C \equiv N$ .

\*\* Относится к интенсивности полосы  $NO_2$ .

\*\*\* По данным П. П. Шорыгина (10).

\*\*\*\* Эта цифра существенно не отличается от интенсивности полосы  $NO_2$  нитробензола и нитробензоилхлорида, вопреки данным (13). Поэтому основанные на данных (13) выводы об электроположительности группы  $(COO)^-$  следует считать необоснованными.

увеличение интенсивности соответствующих полос двойных и тройных связей (<sup>6,7,9,10</sup>). Такое увеличение интенсивности сильно выражено в случаях сопряжения бензольного кольца с кратными связями и бензольных колец между собой. Данные табл. 1 относятся преимущественно к соединениям такого типа.

Рассмотрим данные об интенсивности полос 1600 бензольного кольца. Частота этой полосы очень мало зависит от характера заместителей, но интенсивность ее у различных производных бензола сильно различается. Из табл. 1 видно, что интенсивность полосы 1600 у соединений, у которых заместитель не содержит кратных связей (I группа), в ряду толуол, хлорбензол, анилин растет от 20 до 170 единиц вместе с усилением влияния замещающей группы на бензольное кольцо. В то же время в ряду соединений, у которых заместителем является жирный радикал, интенсивность полосы 1600 невелика и лежит в пределах от 20 до 23 единиц.

У соединений, у которых заместители содержат кратные связи, сопряженные с бензольным кольцом (II группа), интенсивность полосы 1600 значительно больше, чем в случаях, где сопряжения нет. При сопряжении двух или трех бензольных колец (III группа соединений, дифенил, *n*-дифенилбензол) интенсивность полосы 1600 особенно велика. Следует заметить, что фенильные кольца дифенила не лежат в одной плоскости; из приближенных расчетов (<sup>11</sup>) следует, что они должны быть повернуты относительно друг друга больше, чем на 30°. У флуорена, который отличается от дифенила тем, что бензольные кольца связаны дополнительно через группу  $\text{CH}_2$ , интенсивность полосы 1600 в два раза больше, чем у дифенила. Это, очевидно, связано с тем, что молекула флуорена более плоская, чем молекула дифенила.

IV группа в табл. 1 содержит соединения, у которых бензольное кольцо сопряжено с цепью кратных связей, в том числе со связями  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{O}$ . Интенсивность полосы 1600, а также полос  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{O}$  достигает здесь особенно больших величин. В связи с полученными результатами мы заметим, что Харранд в своей работе (<sup>12</sup>) сравнивала интенсивности, исходя из допущения о независимости интенсивности линии 1600 от природы и положения заместителей у производных бензола, что, очевидно, неправильно.

Коэффициенты интенсивности полосы бензольного кольца  $1000\text{ см}^{-1}$  гораздо меньше зависят от характера заместителей, чем интенсивность полосы  $1600\text{ см}^{-1}$ . У соединений I и II групп они различаются мало и лежат в пределах от 66 до 130 единиц. При наличии в молекуле двух бензольных колец интенсивность этой полосы приблизительно в 2 раза выше (бензофенон, дифенил).

У коричневого альдегида, у которого бензольное кольцо сопряжено с системой из двух двойных связей, коэффициент интенсивности полосы 1000 заметно повышен; несмотря на локальность колебания, здесь уже сказывается влияние сопряжения. В связи с тем, что интенсивность полосы 1000 мало изменчива, эта полоса может быть использована при исследовании монопроизводных бензола как «внутренний эталон» для некоторых ориентировочных суждений. Отношение коэффициентов интенсивности полос 1600 и 1000 составляет у толуола 0,35, у ряда соединений I группы оно повышается до 1,4, у соединений II группы составляет 1,3—2,4, а при наличии цепи сопряженных с бензольным кольцом кратных связей 3—10. В зависимости от валентного состояния атома азота (замещающие группы  $\text{NH}_2$

или  $\text{NH}_3^+$ ) указанное отношение составляет или 1,4 или 0,5. Определение этого отношения было использовано нами для некоторых структурных исследований.

Что касается полос валентных колебаний двойных и тройных связей в замещающих группах, то во всех случаях сопряжения с бензольным кольцом они резко усилены. Так например, полоса  $C \equiv N$  бензонитрила в 13 раз интенсивнее, чем у ацетонитрила, полоса  $C = C$  у стирола в 13 раз интенсивнее, чем у олефинов. Несколко меньше значение коэффициента интенсивности полосы  $C = C$  и полосы бензольного кольца 1600 у  $\alpha$ -метилстирола, очевидно, связано с проявлением стерических факторов и не вполне плоским строением молекулы. При одновременном участии карбонильной группы в двух системах сопряжения интенсивность полосы  $C = O$  значительно выше, чем при участии в одной такой системе; у бензофенона, несмотря на неплоское строение, полоса  $C = O$  в 1,8 раза интенсивнее, чем у ацетофенона; полоса  $C = O$  у форона в 2 раза интенсивнее, чем у окиси мезитила.

При сравнении трех соединений: бензальацетона, коричневого альдегида и эфира коричной кислоты (IV группа в табл. 1) обращает внимание, с одной стороны, усиление всех исследованных полос ( $C = O$ ,  $C = C$  и полос бензольного кольца 1600) у всех трех соединений, с другой стороны, большие различия в степени этого усиления у разных соединений, несмотря на однотипность системы сопряженных связей. Небольшие различия в структуре молекул (замена одного атома водорода на радикалы OR или  $CN_3$  на конце цепи заместителя) сильно сказываются на всей системе сопряженных связей, в том числе на бензольном кольце. Максимальная интенсивность наблюдается у коричневого альдегида; следует заметить, что, судя по другим физическим свойствам, проявления сопряжения также выражены более резко у коричневого альдегида. Таким образом, при наличии сопряжения полоса альдегидной группы  $C = O$  усиливается значительно больше, чем полоса кетонной группы  $C = O$ , что указывает на более сильное взаимодействие альдегидной группы по сравнению с кетонной группой (это можно видеть и на примере кротонового альдегида, у которого полоса  $C = O$  значительно интенсивнее, чем у окиси мезитила). Наименьшая интенсивность полос наблюдается у эфира коричной кислоты. Можно сказать, что если при отсутствии сопряжения интенсивность полос двойных связей мало подвержена влиянию заместителей (например, у ацетона, этилацетата, ацетальдегида), то при наличии сопряжения влияние заместителей очень заметно. Кроме рассмотренного выше примера, можно указать также на значительное уменьшение интенсивности полосы  $C = O$  в ряду: ацетофенон, метилбензоат, бензамид.

Точные измерения интенсивности полосы валентного симметричного колебания нитрогруппы у различных пара-производных нитробензола показали, что электроположительные заместители приводят к резкому усилению этой полосы. Электроотрицательные заместители не приводят к большим изменениям интенсивности полосы нитрогруппы.

Поступило  
10 II 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. П. Шорыгин, ЖФХ, **15**, 1075 (1941). <sup>2</sup> М. В. Волькенштейн, ЖФХ, **17**, 62 (1943). <sup>3</sup> В. М. Татевский, ЖФХ, **20**, 129 (1946). <sup>4</sup> П. А. Бажулин и Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, сер. физ., **11**, 456 (1947). <sup>5</sup> Е. Трещова, П. Акиншин и В. М. Татевский, Журн. аналит. хим., **9**, 75 (1948). <sup>6</sup> П. П. Шорыгин, ЖФХ, **21**, 1125 (1947). <sup>7</sup> М. R. Fenske, W. G. Braun et al., Anal. Chem., **19**, 700 (1947). <sup>8</sup> П. П. Шорыгин, Изв. АН СССР, сер. физ., **12**, 576 (1948). <sup>9</sup> В. М. Татевский, Е. Г. Трещова и др., ЖФХ, **23**, 657 (1949). <sup>10</sup> П. П. Шорыгин, Усп. хим., **22**, 459 (1950). <sup>11</sup> С. Самойлов и М. Е. Дяткина, ЖФХ, **22**, 1294 (1948). <sup>12</sup> M. Haggard, C. R., **226**, 241 (1948). <sup>13</sup> А. И. Финкельштейн и П. П. Шорыгин, ДАН, **73**, 759 (1950); А. И. Финкельштейн, Диссертация, М., 1950.