

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Х. ХАЛИЛОВ и П. П. ШОРЫГИН

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ НЕСОПРЯЖЕННЫХ  
КРАТНЫХ СВЯЗЕЙ ПО СПЕКТРАМ КОМБИНАЦИОННОГО  
РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 16 IV 1951)

Физические и химические свойства соединений с сопряженными двойными или тройными связями уже давно подвергались разносторонним исследованиям. Известно, что многие ароматические соединения, у которых имеется сопряжение с бензольным кольцом, имеют заметно большие, чем обычно, дипольные моменты и повышенную полярность молекул; в спектрах поглощения в ультрафиолетовой области отмечается близость полос поглощения и значительная интенсивность их; в спектрах комбинационного рассеяния света наблюдается некоторое понижение частот валентных колебаний кратных (двойных, тройных) связей, сопряженных с бензольным кольцом, и резко повышенная интенсивность соответствующих полос. У некоторых соединений обнаружены отклонения междуатомных расстояний от обычных значений.

Для объяснения этих аномалий обычно рассматривают взаимодействие  $\pi$ -электронов и смещение валентных электронов, приводящее к увеличению полярности и изменению «кратности» химических связей. Таким образом, соединения с сопряженными кратными связями отличаются рядом характерных особенностей, которых нет у других соединений, в том числе и у тех, которые содержат несопряженные кратные связи, т. е.  $\pi$ -связи, разделенные двумя или более ординарными связями.

Представляет большой интерес вопрос о том, имеется ли у соединений с несопряженными кратными связями взаимное влияние  $\pi$ -связей и какой оно имеет характер. Исследование полярности и рефракции ряда подобных соединений не дает указаний на наличие такого влияния. Так например, бензилцианид  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$ , в отличие от бензонитрила, не имеет экзальтации молекулярной рефракции и дипольный момент его существенно не отличается от момента алифатических нитрилов; колебательные частоты нитрильной группы и бензольного кольца бензилцианида не отличаются никакими явными особенностями. То же самое можно сказать про аллилбензол, дигидроантрацен и ряд других соединений.

В настоящей работе мы сделали попытку исследования проблемы взаимного влияния несопряженных кратных связей, разделенных двумя или тремя ординарными связями через группы  $CH_2$  или через атом кислорода, основываясь на измерении коэффициентов интенсивности полос комбинационного рассеяния бензольного кольца  $\sim 1600\text{см}^{-1}$  и полос валентных колебаний двойных и тройных связей (полосы  $C=C$ ,  $C=O$ ,  $C \equiv N$ ,  $NO_2$ ) в боковых цепях ряда ароматических соединений.

Спектры комбинационного рассеяния света были получены с помощью трехпризменного спектрографа Цейсса с линейной дисперсией  $27 \text{ \AA} / \text{мм}$  в области  $4300 \text{ \AA}$  при ширине щели, соответствовавшей

20  $\text{см}^{-1}$  на спектре\*. Возбуждение спектра ртутной линией 4358,3 Å. Измерение интегральной интенсивности полос комбинационного рассеяния производилось методом фотографической фотометрии с нанесением марок почернения и с применением регистрирующего микрофотометра (по величине интенсивности полос в максимуме). Эталонном служила линия 313  $\text{CCl}_4$ , который вводился в определенном количестве в исследуемую пробу вещества. Коэффициент интенсивности линии 313 принят за 100 единиц/моль. Точность измерений — около  $\pm 10\%$  от измеряемой величины. Данные измерений приведены в табл. 1.

Коэффициенты интенсивности полосы 1600 бензольного кольца у исследованных моноалкилбензолов лежат в пределах 20—25 единиц (эти цифры отвечают суммарной интенсивности двух компонент полосы 1600). При наличии более «активных» заместителей интенсивность полосы 1600 возрастает, достигая, например, у анизола 50; при сопряжении с бензольным кольцом кратных связей она уже превышает 170 единиц. Коэффициенты интенсивности полосы двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  у моноолефинов и их производных, не содержащих других кратных связей, лежат в пределах 28—30 единиц<sup>(1)</sup>; у виниловых эфиров интенсивность полос  $\text{C}=\text{C}$ , однако, заметно выше. Таким образом при отсутствии сопряжения постоянство интенсивности полосы  $\text{C}=\text{C}$  наблюдается не всегда. Коэффициенты интенсивности полосы  $\text{C}=\text{O}$  при отсутствии в молекулах других кратных связей, кроме одной связи  $\text{C}=\text{O}$ , составляют  $\sim 9$  единиц. Интенсивность полосы  $\text{C}\equiv\text{N}$  у алифатических нитрилов не превышает 30. При наличии сопряжения полосы  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$  очень резко усилены.

Имея в виду все эти данные, рассмотрим результаты измерения интенсивности полос ароматических соединений, у которых бензольное кольцо и двойная или тройная связь боковой цепи разделены группой  $\text{CH}_2$ .

У бензилцианида интенсивность полосы 1600 больше, чем у толуола, а полоса  $\text{C}\equiv\text{N}$  в 1,4 раза интенсивнее, чем у ацетонитрила.

При наличии в молекуле двух бензольных колец, разделенных группой  $\text{CH}_2$  (дифенилметан), можно было бы ожидать удвоения интенсивности полос бензольного кольца; в действительности интенсивность полосы 1600 здесь в 3 раза больше, чем у толуола. При наличии двух мостиков  $-\text{CH}_2-$  между двумя бензольными кольцами (дигидроантрацен) интенсивность этой полосы еще выше. Наибольший эффект наблюдался у дибензила, у которого полоса 1600 в 6 раз интенсивнее, чем у толуола. Следует заметить, что при сопряжении двух бензольных колец (у дифенила) интенсивность полосы достигает 730 единиц.

Что касается полосы бензольного кольца  $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ , то она вообще мало чувствительна к влиянию заместителей и у рассматриваемых углеводородов с двумя бензольными кольцами она тоже лишь немного интенсивнее, чем это следует из факта наличия двух колец.

Все описанные здесь факты усиления полос можно истолковать как эффект взаимного влияния  $\pi$ -связей, разделенных группами  $\text{CH}_2$ , по своим проявлениям похожий на эффект сопряжения, но выраженный слабо.

Данные исследования других физических свойств для некоторых подобных соединений также указывают на наличие аномалий. Так, в ультрафиолетовом спектре поглощения дибензила можно заметить

\* В связи с наличием расщепления полосы  $\text{C}=\text{C}$  у винилэтилового и винилбутилового эфиров измерения интенсивности были произведены с более широкой щелью 56 н, соответственно, 70  $\text{см}^{-1}$ . Полученные цифры определяют, таким образом, суммарную интенсивность компонент расщепления.

Чистые препараты виниловых эфиров были любезно предоставлены нам Е. Н. Прилежаевой.

Таблица 1

| Соединение                      | Структурная формула  | Коэффициенты интенсивности полос |                       |     |        |
|---------------------------------|--|----------------------------------|-----------------------|-----|--------|
|                                 |  | 1000 см <sup>-1</sup>            | 1600 см <sup>-1</sup> | C=C | C=O    |
| Толуол                          |  | 65                               | 22                    | —   | —      |
| Этилбензол                      |  | —                                | 25                    | —   | —      |
| Бутилбензол                     |  | 67                               | 23                    | —   | —      |
| Ацетонитрил                     | CH <sub>3</sub> -C≡N   | —                                | —                     | —   | 29*    |
| Аллиловый спирт                 | HO-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>                             | —                                | —                     | 25  | —      |
| Аллилциклопентан                | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> | —                                | —                     | 30  | —      |
| Аллилбензол                     |  | —                                | 33                    | 30  | —      |
| Бензиламин                      |  | —                                | 29                    | —   | —      |
| Бензилцианид                    |  | 70                               | 28                    | —   | 40*    |
| Дифенилметан                    |  | 170                              | 62                    | —   | —      |
| Дигидроантрацен                 |  | 170                              | 90                    | —   | —      |
| Дибензил                        |  | 200                              | 120                   | —   | —      |
| Инден                           |  | —                                | 190                   | 210 | —      |
| Кумарин                         |  | —                                | 520                   | 580 | 330    |
| Кумарон                         |  | —                                | 100                   | 180 | —      |
| Диметилфуран                    |  | —                                | —                     | 120 | —      |
| Карбазол                        |  | —                                | 1150                  | —   | —      |
| Фенетол                         |  | —                                | 45                    | —   | —      |
| Анизол                          |  | —                                | 50                    | —   | —      |
| Дифениловый эфир                |  | 200                              | 80                    | —   | —      |
| Дифениленоксид                  |  | —                                | 1400                  | —   | —      |
| <i>m</i> -нитродифениловый эфир |  | —                                | —                     | —   | 3230** |
| <i>m</i> -нитрофенетол          |  | —                                | —                     | —   | 4000** |
| Винилизопропиловый эфир         | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-O-CH=CH <sub>2</sub>            | —                                | —                     | 40  | —      |
| Винилэтиловый эфир              | CH <sub>2</sub> =CH-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                | —                                | —                     | 43  | —      |
| Винилбутиловый эфир             | CH <sub>2</sub> =CH-O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                | —                                | —                     | 40  | —      |
| Винилфениловый эфир             |  | —                                | 38                    | 50  | —      |
| Винилацетат                     | CH <sub>2</sub> =CH-O-CO-CH <sub>3</sub>                           | —                                | —                     | 34  | 11     |
| Фенилацетат                     |  | —                                | 33                    | —   | 7      |
| Этилацетат                      | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-CO-CH <sub>3</sub>                | —                                | —                     | —   | 10     |

\* Цифра относится к интенсивности полосы C≡N.

\*\* Цифра относится к интенсивности полосы NO<sub>2</sub>.

уменьшение частот ближних полос по сравнению с толуолом; междуатомное расстояние С—С в группе  $\text{CH}_2\text{—CH}_2$  дибензила, по данным Джеффри (<sup>2</sup>), значительно меньше обычных значений (1,48 Å вместо 1,54 Å).

Рассмотрим теперь ряд соединений, у которых бензольное кольцо и кратные связи замещающей группы разделены атомом кислорода. Здесь соотношения усложняются тем, что атом кислорода сам является «активным» заместителем в отличие от насыщенной углеводородной цепи; взаимодействие с бензольным кольцом приводит, например, у фенетола и анизола к значительному усилению полосы 1600. Судя по дипольным моментам, кислород ведет себя здесь как электроположительный заместитель. У дифенилового эфира при наличии двух бензольных колец интенсивность полосы 1600 не достигает удвоенного значения по сравнению с анизолом. Возможно, что здесь имеет место некоторое ослабление взаимодействия кислорода с каждым из колец: используя интенсивность полосы нитрогруппы как индикатор взаимодействия с заместителем в пара-положении, можно также отметить, что заместитель  $\text{OC}_6\text{H}_5$  (см. данные в табл. 1 для *n*-нитродифенилового эфира) дает несколько меньший эффект усиления полосы нитрогруппы, чем заместители  $\text{OCH}_3$  или  $\text{OC}_2\text{H}_5$  (в последнем случае интенсивность в 5 раз больше, чем у незамещенного нитробензола).

Если еще обратить внимание на данные для винилфенилового эфира и фенилацетата, то можно сказать, что во всех исследованных случаях наличия кратных связей, присоединенных к бензольному кольцу через атом кислорода, интенсивность полосы бензольного кольца 1600 ослаблена по сравнению с фенетолом и анизолом; ослабление наблюдается также у полос кратных связей, например, у фенилацетата полоса  $\text{C}=\text{O}$  слабее, чем у этилацетата, а у винилацетата полоса  $\text{C}=\text{C}$  менее интенсивна, чем у винилалкиловых эфиров.

Приведенные в табл. 1 данные показывают также, что у ряда соединений, у которых, кроме сопряжения кратных связей с бензольным кольцом, имеется дополнительная связь этих кратных связей с кольцом через кислород, полоса 1600 значительно ослаблена; у кумарона она в 2 раза слабее, чем у индена, у кумарина в 2 раза слабее, чем у эфира коричной кислоты, а у дифениленоксида в 1,5 раза слабее, чем у флуорена\*.

Все эти факты указывают на неправильность мнения о том, что наличие кислородного мостика —O— между кратными связями во всех случаях должно привести к усилению полос кратных связей.

В общем имеющиеся данные указывают на наличие взаимного влияния несопряженных кратных связей, разделенных группой  $\text{CH}_2$  или атомом кислорода. Однако характер влияния в этих двух случаях различен: если при наличии между кратными связями мостика — $\text{CH}_2$ — полоса бензольного кольца и полосы кратных связей усилены, то при наличии между этими связями кислородного мостика —O— указанные полосы ослаблены или неизменены.

Таким образом, проявление взаимного влияния несопряженных кратных связей не может рассматриваться как ослабленный эффект сопряжения.

Научно-исследовательский физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
23 II 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> П. Акишин и В. Татевский, ДАН, 76, 527 (1951). <sup>2</sup> С. А. Jeffrey, Proc. Roy. Soc., 188, 222 (1947).

\* Следует заметить, однако, что у дифениленоксида, так же как и у карбазола, интенсивность полосы 1600 выше, чем у дифенила, что указывает на наличие более плоской конфигурации первых двух соединений.