

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

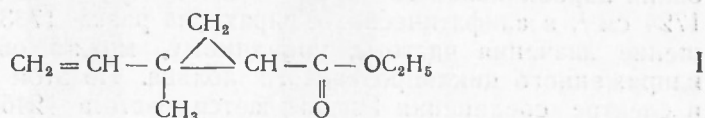
Я. Э. ШМУЛЯКОВСКИЙ и С. Н. АЛЕКСАНДРОВ

**СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ 2-МЕТИЛ-2-ВИНИЛ-
И 2-МЕТИЛ-2-ЭТИЛ-ЦИКЛОПРОПАНКАРБОНОВЫХ ЭФИРОВ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 16 IV 1953)

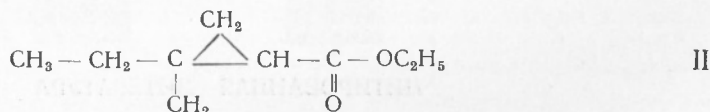
Молекулярные спектры цикланов дают богатый материал для выяснения структуры и установления закономерностей в их строении. П. А. Бажулиным⁽¹⁾, К. Кольрауш⁽²⁾ и Рамбо⁽³⁾ исследовались спектры комбинационного рассеяния различных циклических соединений. Так, из изучения спектров циклопропановых соединений были установлены некоторые характеристические частоты для циклопропанового (триметиленового) кольца. В спектрах циклопропановых соединений имеются частоты в области $3000-3100\text{ см}^{-1}$, отвечающие колебаниям связи С—Н. Циклопропан и его монозамещенные имеют частоту $\sim 1190\text{ см}^{-1}$, отвечающую полносимметричному колебанию, и частоту $\sim 870\text{ см}^{-1}$, отвечающую антисимметричному колебанию кольца молекулы. В спектрах дизамещенных циклопропана вместо указанных 2 частот (~ 1190 и $\sim 870\text{ см}^{-1}$) появляются 3—4 частоты.

Представлялось целесообразным снять спектр комбинационного рассеяния сложного соединения, содержащего, кроме циклопропанового кольца, другие характерные группы и связи. С этой целью был исследован спектр 2-метил-2-винил-циклопропанкарбонowego эфира:



Константы соединения I: т. кип. $60-61^\circ$ при 5 мм; d_4^{20} 0,9451; n_D^{20} 1,451; MR_D 43,89 (вычислено 43,59).

Для правильной интерпретации частот в спектре соединение I было прогидрировано в присутствии платиновой черни и затем снят спектр полученного предельного эфира (2-метил-2-этил-циклопропанкарбонový эфир):



Константы соединения II: т. кип. 61° при 10 мм; d_4^{20} 0,9075; n_D^{20} 1,4278; MR_D 44,25 (вычислено 44,08).

Во избежание флуоресценции соединения перед съемкой перегонялись под вакуумом. Спектры снимались в условиях, описанных ранее⁽⁴⁾, на спектрографе ИСП-51 с камерой $f = 270$ мм. Возбужда-

ющей линией была Hg 4358 Å; в качестве светофильтров применялся насыщенный раствор NaNO₂ в слое 10 мм. Щель спектрографа 0,04 мм (6 см⁻¹ на спектре). Сила тока ртутно-кварцевой лампы ПРК-2 установлена в 3,2 а. Для постоянства накала лампа включалась через феррорезонансный стабилизатор напряжения. Спектры соединений фотографировались по 3 раза; ниже приведены средние значения частот и интенсивностей. Последние определялись фотометрически в 20-бальной шкале*.

Частоты и интенсивности в спектре комбинационного рассеяния 2-метил-2-винилциклопропанкарбонowego эфира

$\Delta\nu$ (I): 323(1), 359(1), 489(3), 661(2), 686(4, резк.), 702(1), 767(5), 783(1), 824(8), 859(5), 872(4), 900(1), 920(2), 940(2), 957(1), 974(2), 1011(1), 1038(5), 1091(3), 1117(3), 1172(1), 1195(1), 1246(5), 1298(2), 1313(2), 1356(1), 1382(1), 1401(1), 1419(6), 1442(6), 1452(5), 1639(20), 1724(6), 2871(3), 2904(2), 2931(9), 2965(4), 2982(4), 3005(11), 3086(5).

Частоты и интенсивности в спектре комбинационного рассеяния 2-метил-2-этилциклопропанкарбонowego эфира

$\Delta\nu$ (I): 327(1), 358(1), 383(1), 515(2), 649(2), 671(1), 767(3), 798(1), 836(3), 855(6, резк.), 875(2), 910(2), 933(1), 960(2), 1010(2), 1041(5), 1098(3), 1115(3), 1168(1), 1203(1), 1238(1), 1288(1), 1357(1), 1389(2), 1407(3), 1442(6), 1452(5), 1724(6), 2872(4), 2904(3), 2932(10), 2965(5), 2978(5), 3004(4), 3082(2).

Как видно из приведенных данных, в области 870 и 1190 см⁻¹ имеется несколько частот, как это обычно имеет место в дизамещенных циклопропана. Частоты 1442—1452 см⁻¹ связаны с деформационными колебаниями групп CH₂ и CH₃. Валентное колебание $\nu(S)$ двойной связи C=C проявляется в частоте 1639 см⁻¹. Частота 1419 см⁻¹

характеризует деформационное колебание $\delta(S)$ группы $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$ при

двойной связи. Частоты более 3000 см⁻¹ для молекул характеризуют колебания связи C—H в непредельных и циклопропановых соединениях, и поэтому интенсивности частот 3005 и 3086 см⁻¹ в спектре соединения I, имеющего в своей молекуле двойную связь и циклопропановое кольцо, выше, чем в спектре соединения II. Частота колебания карбонильной связи C=O в молекулах соединений I и II равна 1724 см⁻¹, в алифатических эфирах она равна 1733 см⁻¹. Это уменьшение значения частоты, повидимому, можно объяснить влиянием напряженного циклопропанового кольца. По этой причине, вероятно, в спектре соединения I наблюдается частота 1246 см⁻¹, а не частота 1295 см⁻¹, которая характерна для спектров непредельных соединений.

Как видно, характеристичность частот колебаний отдельных связей довольно хорошо подтверждается на таких сложных соединениях, спектры которых приведены в настоящей статье (рис. 1).

Соединения для настоящего исследования синтезированы И. А. Дьяконовым, за что авторы выражают ему благодарность.

Поступило
11 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. А. Бажулин и др., Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 7 (1946). ² К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, 1952, стр. 283. ³ R. Rambaud, Bull. Soc. Chim. Fr., 7, 469 (1940). ⁴ Я. Э. Шмуляковский, С. Н. Александров, ДАН, 82, № 6, 931 (1952).

* Интенсивность линии в спектре соединения I 1639 см⁻¹ и, например, линии метилциклогексана 770 см⁻¹ равны при одинаковых условиях съемки спектров.

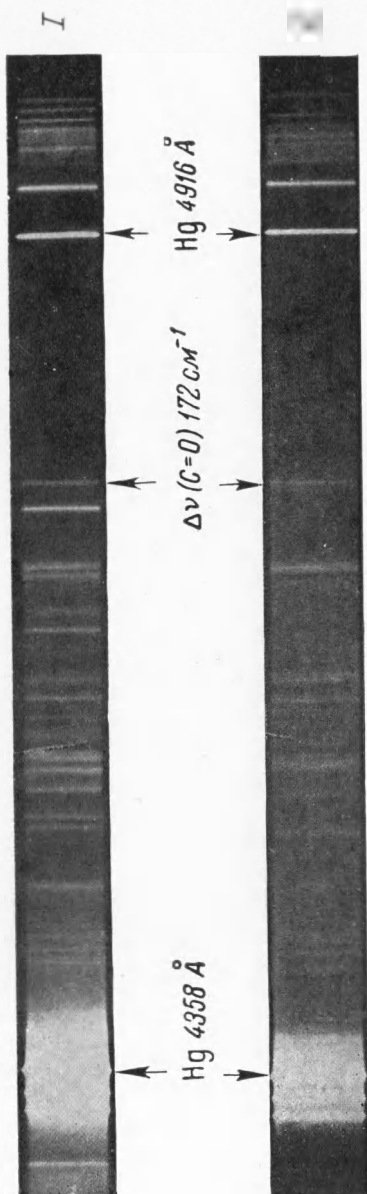


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния эфиров. I — 2-метил-2-винил — циклопропанкарбоновый эфир, II — 2-метил-2-этил-циклопропанкарбоновый эфир