

Д. Н. ШИГОРИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ АТОМОВ И ГРУПП МЕТОДОМ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ

(Представлено академиком В. М. Радзиховским 1 II 1954)

В настоящей работе были исследованы интенсивности полос групп $\text{C}\equiv\text{O}$ в спектрах инфракрасного поглощения соединений: этилового эфира трифторуксусной кислоты, этилацетата, бутилового альдегида, ацетона, ацетофенона, бензофенона, бензальацетона, коричневого альдегида. Полученные результаты сопоставлены с интенсивностями полос этой группы в спектрах комбинационного рассеяния (1, 2) и дипольными моментами (3) указанных соединений.

Относительная интенсивность полосы группы $\text{C}\equiv\text{O}$ определялась следующим образом. В качестве эталона интенсивности была принята интенсивность полосы группы $\text{C}=\text{O}$ этилового эфира трифторуксусной кислоты, равная 1,5 ед. Измерялись смеси 1:1 (в молях) этилового эфира трифторуксусной кислоты и соответствующего соединения, содержащего группу $\text{C}\equiv\text{O}$. Близость измеряемых полос и почти одинаковый их характер (ширина, контур) позволяют произвести подобные измерения с достаточной точностью. Опыт показывает, что интенсивность полосы группы $\text{C}=\text{O}$ молекул с π -электронным взаимодействием, распространенным на всю цепь (ацетофенон, бензофенон, бензальацетон, коричневый альдегид), усиливается всего лишь в 1,5 раза по сравнению с полосой группы $\text{C}=\text{O}$ ацетона. Наблюдаемое небольшое увеличение интенсивности группы $\text{C}\equiv\text{O}$ в инфракрасном спектре поглощения растет с ростом величины дипольного момента. Рост интенсивности полосы $\text{C}\equiv\text{O}$ для этих же соединений в спектрах комбинационного рассеяния достигает больших величин. Интенсивность полосы $\text{C}\equiv\text{O}$ для коричневого альдегида в спектрах комбинационного рассеяния почти в 100 раз больше интенсивности полосы $\text{C}=\text{O}$ ацетона (4). Таким образом, включение группы $\text{C}\equiv\text{O}$ в соединение с π -электронным взаимодействием, распространенным на всю цепь, приводит к увеличению дипольного момента молекул, некоторому увеличению интенсивности полосы $\text{C}=\text{O}$ в инфракрасных спектрах поглощения к резкому возрастанию интенсивности этой полосы в спектрах комбинационного рассеяния.

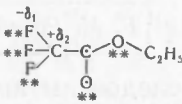
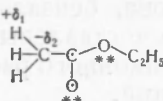
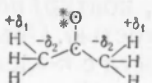
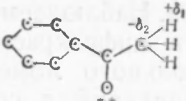
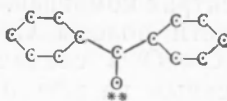
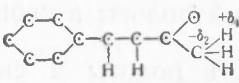
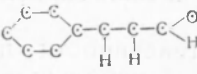
Известно, что интенсивность полосы в спектрах инфракрасного поглощения связана с величиной дипольного момента группы и его изменением при колебании атомов и мало зависит от характера электронного возбуждения молекулы.

Небольшое увеличение интенсивности полосы в инфракрасном спектре, повидимому, говорит о небольшом увеличении дипольного момента группы $\text{C}\equiv\text{O}$ при включении ее в «сопряженную» систему связей и малом его изменении при соответствующем колебании. Значительное увеличение дипольных моментов соединений с «сопряженными связями», содержащих группу $\text{C}\equiv\text{O}$, повидимому, объясняется существенным перераспределением электронной плотности в молекуле

С другой стороны, известно, что интенсивность полос в комбинационном рассеянии связана с величиной поляризуемости группы и ее изменением при колебании, т. е. $\partial\alpha/\partial q$, и в сильной степени зависит от характера электронного возбуждения (так как она непосредственно связана с характером электронных переходов в молекуле).

Резкое увеличение интенсивности полосы группы $C=O$, включенной в систему с сопряженными связями, в спектре комбинационного

Таблица 1

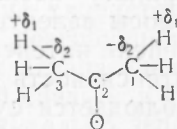
Соединение	Электронно-структурная формула	$\nu_{C=O}$ см ⁻¹	Интенсивн.		Дипольн. момент D
			ИКС	СКР	
Этиловый эфир трифторуксусной к-ты		1786	15		
Этилацетат		1735	15		1,81
Бутиловый альдегид	$H_3C-CH_2-CH_2-\overset{\ominus}{C}H$	1720	15		2,46
Ацетон		1710	15	15	2,73
Ацетофенон		1695	18	250	2,9—3,0
Бензофенон		1662	21	350	2,99
Бензальацетон		1666	24	600	3,31
Коричный альдегид		1674	24	1200	3,03

Обозначения: ИКС — инфракрасный спектр; СКР — спектр комбинационного рассеяния; $\bullet$ — π -электроны; $+$ (δ) — доли заряда; ** — „неподеленные“ электронные пары.

рассеяния, повидимому, связано со значительным изменением поляризуемости группы $C=O$ в этих соединениях. Таким образом, мы можем сделать вывод, что включение группы $C=O$ в систему сопряженных связей приводит к небольшому изменению дипольного момента группы $C=O$ и к резкому изменению ее поляризуемости. Этот факт, имеющий большое значение для выяснения природы химического строения молекул, можно объяснить не только изменением величины электронной плотности в соединении, но и характером ее распределения в пространстве по отношению к ядрам. Взаимное влияние атомов, групп в молекуле вызывает не только количественное, но и качественное изменение электронной плотности (⁴⁻⁷), распределенной по отношению к ядрам.

Повидимому, изменение поляризуемости группы и молекулы в целом в сильной степени зависит от характера распределения электронной плотности в пространстве относительно ядер. Это можно иллюстрировать примерами.

В ацетоне π -электроны атомов углерода C_2 и кислорода карбонильной группы в сильной степени деформированы в направлении $\pi \rightarrow \sigma$. Деформированный π -электрон атома C_2 одновременно взаимодействует с π -электроном атома кислорода и с атомом углерода метильных групп за счет избыточной электронной плотности, которая приобретает в известной мере свойства π -электронной плотности. Иначе сказать, в условиях данной молекулы электроны, участвующие в образовании связей $C-H$, одновременно принимают некоторое участие во взаимодействии с деформированным π -электроном атома углерода карбонильной группы.



В случае бензофенона π -электрон атома углерода карбонильной группы испытывает слабую деформацию в направлении $\pi \rightarrow \sigma$ вследствие того, что он одновременно взаимодействует с π -электронами соседних атомов углерода бензольных колец. Нарушение этого взаимодействия привело бы к уменьшению энергии взаимодействия π -электронов в молекуле. В силу этого π -электрон атома кислорода также не должен быть заметно деформирован и взаимодействует с π -электроном атома углерода. В противном случае нарушалось бы π -электронное взаимодействие во всей системе. Таким образом, в ацетоне π -электронная плотность связи $C=O$ сильно деформирована в направлении $\pi \rightarrow \sigma$, т. е. приобрела в известной мере свойства σ -электронной плотности и жестко связана с атомами. Наоборот, в молекуле бензофенона и ей подобных перераспределение π -электронной плотности в связи $C=O$ не связано с существенной ее деформацией, и она сохраняет все свойства π -электронной плотности.

Указанными особенностями в характере движения электронов, проявляющемся в различном распределении электронной плотности относительно ядер, можно объяснить понижение частоты связи группы $C=O$ в бензофеноне по сравнению с ацетоном. В молекуле ацетона электронная плотность в связи $C=O$ больше, чем в бензофеноне, но имеет существенно иной характер распределения в пространстве. В силу этого величина поляризуемости частицы как целого и группы $C=O$, а также ее изменения при соответствующих колебаниях атомов у бензофенона будут более значительными, чем у ацетона.

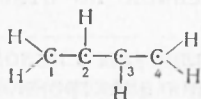
Таким образом, поляризуемость и ее изменение связаны с определенным характером движения электронов по отношению к ядрам, что в свою очередь находится в прямой зависимости с существующим порядком химической связи атомов, их природой и взаимным влиянием.

При формировании молекулы в результате взаимного влияния атомов происходит изменение их валентных состояний, изменяются

энергетические состояния электронов ($\pi \rightarrow \sigma$; $\sigma \rightarrow \pi$), их характер движения, т. е. меняются свойства электронов. В этом сложном процессе формирования частицы особо следует выделить два момента, между собой взаимосвязанные: изменение энергетического состояния, характера движения электронов, образующих данную связь, и участие их во взаимодействии с соседними атомами.

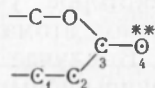
Рассмотрим следующие три случая:

1. В производных этилена интенсивность полосы валентного колебания $C=C$ равна 30 ед. ⁽¹⁾. При переходе от этилена к бутадиену интенсивность полосы валентного колебания $C=C$ возрастает до 300 ед.

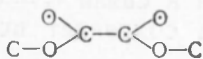


При таком переходе характер движения электронов в группах мало меняется, но происходит включение π -электронов атомов C_2 и C_3 в одновременное взаимодействие с соседними атомами, что служит причиной повышения поляризуемости (и ее больших изменений при колебаниях) групп $C=C$ и молекулы.

2. В ацетоне и других кетонах жирного ряда интенсивность полосы $C=O$ составляет 15 ед. При переходе от ацетона, например, к метилакрилату наблюдается более значительное усиление интенсивности полосы валентного колебания группы $C=O$ (до 35 ед.) и в меньшей степени интенсивности полосы группы $C=C$, вместо 30 ед. в этилене интенсивность ее становится равной всего лишь 45 ед. В этой системе наблюдается существенное изменение характера движения электронов, их энергетических состояний, что предопределяет включение деформированных π -электронов атомов в общую цепь взаимодействия. π -Электроны карбонильной группы, существенно деформированные в ацетоне в направлении $\pi \rightarrow \sigma$, в новых условиях, наоборот, будут изменять свое состояние в направлении $\sigma \rightarrow \pi$. Далее, для того чтобы взаимодействие деформированных π -электронов могло осуществиться с большей энергией, необходимо некоторое изменение π -электрона атома C_2 в направлении $\pi \rightarrow \sigma$. Все это создает условия для одновременного взаимодействия деформированных π -электронов атомов C_3 и C_2 с соседними атомами.



Таким образом, наиболее существенные изменения произошли в карбонильной группе, что и обусловило значительный рост интенсивности этой группы. Существенная деформация π -электронной плотности группы $C=C$ в направлении $\pi \rightarrow \sigma$ и гораздо более слабое включение деформированных π -электронов ее во взаимодействие с деформированными π -электронами группы $C=O$ объясняет слабый рост интенсивности группы $C=C$ по сравнению с бутадиеном.



3. В том случае, когда соединяются две группы, у которых деформация π -электронной плотности в направлении $\pi \rightarrow \sigma$ выражена сильно, а при взаимном влиянии этих групп изменение в обратном направлении $\sigma \rightarrow \pi$ выражено слабо, не должно наблюдаться сильного усиления интенсивности. Так, по данным П. П. Шорыгина, в случае диметил-оксалата интенсивность группы $C=O$ равна приблизительно 30 ед. Однако в подобных случаях может наблюдаться еще меньшее усиление интенсивности.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
8 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. П. Шорыгин, Диссертация, Физ.-хим. инст. им. Карпова, 1949.
- ² П. П. Шорыгин, Изв. АН СССР, сер. физ., **12**, 576 (1948).
- ³ И. Ф. Смайс, Диэлектрическая постоянная и структура молекул, 1937.
- ⁴ Д. Н. Шигорин, ЖФХ, **25**, 737 (1951).
- ⁵ Д. Н. Шигорин, ЖФХ, **26**, 1517 (1952).
- ⁶ Д. Н. Шигорин, ЖФХ, **26**, 686 (1952).
- ⁷ Д. Н. Шигорин, ЖФХ, **27**, 1731 (1953).