

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. Н. ШИГОРИН и Н. И. ШЕВЕРДИНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ АТОМОВ
И ГРУПП МЕТОДОМ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 25 I 1954)

В настоящей работе исследованы колебательные спектры ряда соединений, содержащих атом фтора. Вещества: этиловый эфир трифторуксусной кислоты (т. кип. 62°), трифторацетон (т. кип. 21,9°), трифторацетоуксусный эфир (т. кип. 131,5°), гексафторацетилацетон (т. кип. 63—65°) были синтезированы по методикам, описанным в (1, 2):

Спектры комбинационного рассеяния

$\text{CF}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. $\Delta\nu$ (см⁻¹): 234 (3), 363 (4), 422 (3,5), 493 (2), 552 (2), 617 (4), 700 (2), 762 (5), 968 (1), 1075 (1), 1171 (1), 1234 (1), 1311 (4), 1423 (4), 1770 (5), 2945 (5), 3005 (4).
 $\text{CF}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. $\Delta\nu$ (см⁻¹): 252 (2), 344 (10), 382 (2), 514 (1), 587 (1,5), 674 (1), 729 (10), 799 (2), 857 (10), 966 (1), 932 (1, д), 1007 (5), 1069 (1), 1105 (5), 1164 (2, д), 1187 (0,5), 1218 (1), 1290 (2, д), 1345 (2), 1399 (2), 1456 (6), 1786 (6), 2882 (2), 2949 (10), 2995 (10).
 $\text{CF}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{CF}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. $\Delta\nu$ (см⁻¹): 167 (2), 193 (1), 247 (1), 279 (1), 318 (3), 342 (2), 380 (1,5), 438 (1), 485 (2), 514 (2), 540 (1), 604 (1), 661 (1), 692 (1), 743 (4), 770 (3), 829 (2), 858 (2), 912 (2), 969 (2), 1013 (1,5), 1082 (2), 1108 (2), 1159 (2, д), 1230 (2), 1271 (2), 1342 (5), 1362 (2,5), 1389 (1), 1468 (2), 1662 (20), 1734 (0,5), 1786 (1), 2896 (2), 2937 (2), 3006 (5).
 $\text{CF}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CF}_3 \rightleftharpoons \text{CF}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CF}_3$. $\Delta\nu$ (см⁻¹): 232 (1,5), 314 (5), 379 (1,5), 436 (6), 516 (1,5), 574 (2), 730 (4), 782 (1), 836 (3), 912 (4), 1015 (1), 1106 (3), 1145 (1,5), 1280 (7), 1346 (1), 1451 (7), 1620 (20), 1711 (2), 1785 (0), 2872 (5), 2936 (5), 2979 (3).

Основные частоты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вещество	Частоты			
	C=O кетон	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OR} \end{array}$	C=O энол	C=C
$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	1710			
$\text{H}_2\text{ClC} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	1725			
$\text{HCl}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	1743			
$\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	1762			
$\text{F}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	1770			
$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$		1736		
$\text{F}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$		1786		
$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{OH}) = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$	1714	1740		1632
$\text{F}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{F}_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{OH}) = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$	1786	1734		1662
$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{OH}) = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	1723		1655	1596
$\text{F}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CF}_3 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{F}_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{OH}) = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CF}_3$	1785 (0)		1711	1620

В спектрах комбинационного рассеяния (в качестве возбуждающих частот был использован ультрафиолетовый триплет ртути 27388, 27353, 27293 см^{-1}) были обнаружены частоты группы ОН для трифторацетоуксусного эфира 3135 и 3327 см^{-1} (сильно размытая). Полосы ОН для трифторацетоуксусного эфира 3140, 3325 см^{-1} и трифторацетилацетона 3140, 3195 см^{-1} также были обнаружены в спектрах поглощения в инфракрасной области.

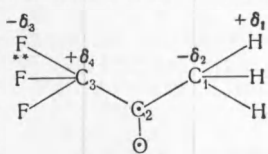
В спектрах комбинационного рассеяния трифторацетона обнаружена полоса 1770 см^{-1} , а трифторацетоуксусного эфира — полоса с частотой 1786 см^{-1} . Эти частоты характеризуют группы $\text{C}=\text{O}$ указанных соединений. В ацетоне связь $\text{C}=\text{O}$ характеризуется частотой 1710 см^{-1} . Введение фтора в метильную группу ацетона и этилового эфира уксусной кислоты повышает частоту связи $\text{C}=\text{O}$ на 50—60 см^{-1} . Аналогичная картина наблюдается при введении атома хлора в молекулу ацетона (табл. 1). С увеличением числа введенных атомов Cl частота связи $\text{C}=\text{O}$ растет.

Одной из причин изменения частоты валентного колебания группы $\text{C}=\text{O}$ в рассматриваемых случаях является взаимное влияние атомов в молекулах соответствующих соединений. Природу взаимного влияния в исследованных соединениях можно отразить на основании представлений, развитых одним из нас в других работах (³⁻⁸).

Взаимное влияние атомов в молекуле является причиной, обуславливающей изменение валентных состояний атомов, характера движения валентных электронов, количественное и качественное изменение электронной плотности ($\pi \rightarrow \sigma$ и $\sigma \rightarrow \pi$). В ацетоне π -электроны атомов углерода C_2 и кислорода карбонильной группы в сильной степени деформированы в направлении $\pi \rightarrow \sigma$.

С другой стороны, вследствие индуктивного эффекта в связях $\text{C}-\text{H}$ атомы углерода C_1 и C_3 приобретают избыточную электронную плотность (электронные пары сдвинуты в область атома углерода), которая в процессе формирования молекулы приобретает в известной мере свойства π -электронной плотности ($\sigma \rightarrow \pi$). Таким образом создаются условия для одновременного взаимодействия деформированного π -электрона атома C_2 с деформированным π -электроном атома кислорода и с атомами углерода C_1 и C_3 за счет некоторого участия деформированных σ -электронов, образующих $\text{C}-\text{H}$ -связи.

В трифторацетоне или трифторэтиловом эфире уксусной кислоты, вследствие поляризации в связях $\text{C}-\text{F}$, атом углерода C_3 , при котором расположен галогид, будет иметь уменьшенную электронную плотность. Это приведет к тому, что взаимодействие деформированного



π -электрона атома C_2 с атомом C_3 не может осуществиться, так как электронные пары смещены к атому фтора и ему не с чем взаимодействовать. В этом случае деформация π -электрона атома C_2 ($\pi \rightarrow \sigma$) будет выражена слабее. Вследствие этого происходит увеличение электронной плотности в связи $\text{C}=\text{O}$ по сравнению с молекулой ацетона, что в свою очередь обуславливает повышение частоты валентного колебания группы $\text{C}=\text{O}$, а также ее интенсивности примерно в 1,5 раза. Этим можно объяснить также смещение максимума поглощения трифторацетона в ультрафиолетовом спектре в сторону длинных волн по сравнению с ацетоном: $\lambda_{\text{макс}}$ для CH_3COCF_3 289 м μ , а для $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ 279 м μ . С рассматриваемой точки зрения аналогичная картина должна наблюдаться при замещении атомов водорода в ацетоне на метильные группы. Удаление метильных групп делает невозможным взаимодействие деформированного π -электрона атома C_2 с деформированными σ -электронами ($\sigma \rightarrow \pi$), образующими связи $\text{C}-\text{H}$. Взаимодействие же σ -электронов связи $\text{C}-\text{C}$ с деформированным

π -электроном невозможно по квантово-механическим соображениям. Действительно, в спектре поглощения триметилацетона в ультрафиолете максимум поглощения ($\lambda = 287 \text{ м}\mu$)⁽⁹⁾ смещен в сторону длинных волн так же, как у трифторацетона.

У гексаметилацетона ($\lambda = 296 \text{ м}\mu$)⁽⁸⁾ наблюдается почти удвоенная величина смещения полосы поглощения в сторону длинных волн по сравнению с триметилацетоном и трифторацетоном.

В случае хлорангидридов опыт показывает также значительное увеличение электронной плотности в связи CO, частота валентного колебания группы CO повышена до 1790 см^{-1} ⁽¹⁰⁾.

Повидимому, в реальной молекуле хлорангидрида атом кислорода из своего резерва отдает один электрон в общее пользование с атомом хлора, хотя и не на равных основаниях. Одним словом, движение этого электрона (ранее только принадлежащего атому кислорода) в поле кислорода и хлора, а также одновременное взаимодействие деформированного π -электрона атома углерода с ними в итоге приводят к значительному повышению электронной плотности в группе CO и увеличению полярности связи C—Cl. С явлением передачи электронов между непосредственно связанными атомами в общем обладании нескольких посредственно связанных атомов мы встречаемся в нитрогруппе, в ионах CO_3 , RCOO , гуанидония и др.⁽¹¹⁾.

В спектре комбинационного рассеяния трифторацетоуксусного эфира найдены следующие основные частоты (схема 1)

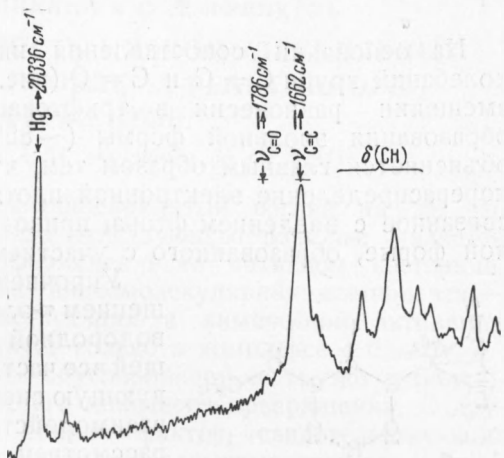
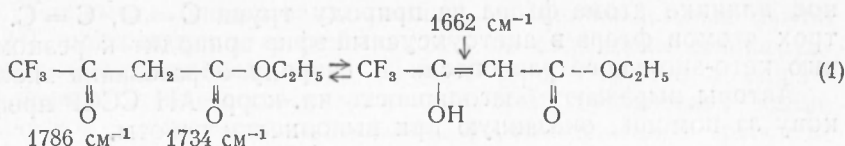
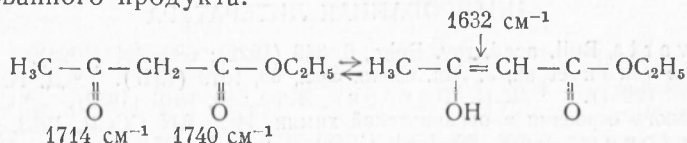


Рис. 1. Микрофотограмма спектра комбинационного рассеяния трифторацетоуксусного эфира



Для того чтобы стало ясным сделанное нами отнесение частот в трифторацетоуксусном эфире, рассмотрим частоты основных связей нефторированного продукта:

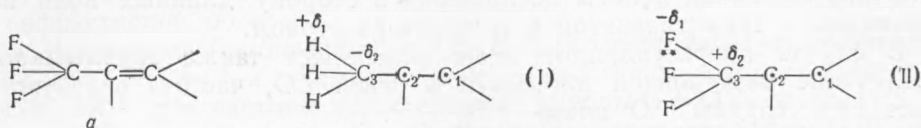


Частота связи C=O в трифторацетоуксусном эфире повышена на $1786 - 1714 = 72 \text{ см}^{-1}$. Частота связи C=C в группе α повышена по сравнению с ацетоуксусным эфиром на 30 см^{-1} ($1662 - 1632 \text{ см}^{-1}$).

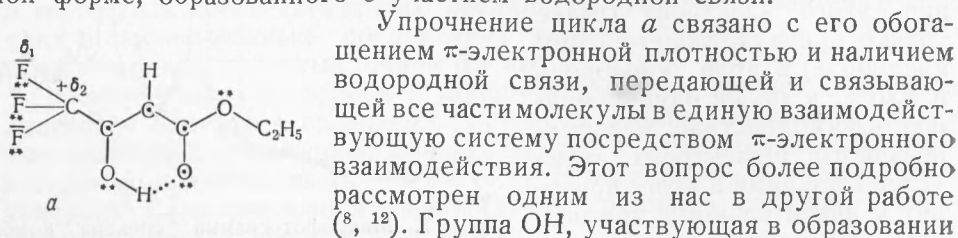
Повышение частот связи C=C в группе α можно объяснить аналогично тому, как это нами было сделано в случае трифторацетона.

В группе (I) деформированный π -электрон атома C_2 одновременно взаимодействует с атомом C_1 и атомом C_3 за счет избыточной электронной плотности.

В группе (II) деформированный π -электрон атома C_2 не может взаимодействовать с атомом C_3 вследствие того, что последний имеет уменьшенную электронную плотность. Это приводит к повышению электронной плотности в связи $C=C$ и, следовательно, к повышению частоты валентного колебания.



На основании сопоставления интенсивностей частот валентных колебаний групп $C=C$ и $C=O$ (рис. 1) можно сделать вывод о резком смещении равновесия в трифторацетоуксусном эфире в сторону образования энольной формы ($\sim 85\%$). Увеличение энольной формы объясняется главным образом тем, что количественное и качественное перераспределение электронной плотности (о чем было сказано выше), связанное с введением фтора, приводит к упорядочению цикла в энольной форме, образованного с участием водородной связи.



этого цикла, имеет частоту 3140 см^{-1} . Часть молекул, повидимому, образует более сложные циклы (димеры) или линейные цепи, им соответствует полоса, имеющая частоту 3325 см^{-1} (более широкая). В инфракрасном спектре гексафторацетилацетона найдены следующие полосы группы OH : $3140, 3195\text{ см}^{-1}$. Таким образом, введение фтора в молекулы ацетона, этилового эфира уксусной кислоты, ацетоуксусного эфира, ацетилацетона приводит к повышению частот карбонильной группы на $50\text{—}70\text{ см}^{-1}$ и связи $C=C$ (в энольных изомерах ацетоуксусного и ацетилацетона) на $25\text{—}30\text{ см}^{-1}$, что характеризует сильное влияние атома фтора на природу групп $C=O$, $C=C$. Введение трех атомов фтора в ацетоуксусный эфир приводит к резкому смещению кето-энольного равновесия в сторону образования энла.

Авторы выражают благодарность чл.-корр. АН СССР проф. Кочешкову за помощь, оказанную при выполнении работы.

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

Поступило
13 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Swarts, Bull. acad. roy. Belg., 8, 343 (1922); 689, 721 (1926). ² A. L. Непене, M. S. Newman et al., J. Am. Chem. Soc., 69, 1819 (1947). ³ Д. Н. Шигорин, ЖФХ, 25, 373 (1951). ⁴ Д. Н. Шигорин, ЖФХ, 26, 1516 (1952). ⁵ Состояние теории химического строения в органической химии, Изд. АН СССР, 1952, стр. 220—221. ⁶ Д. Н. Шигорин, ЖФХ, 26, 1681 (1952). ⁷ Д. Н. Шигорин, ЖФХ, 27, 554 (1953). ⁸ Д. Н. Шигорин, ЖФХ, 27, 1731 (1953). ⁹ В. Хюккель, Теоретические основы органической химии, 2, 1936. ¹⁰ К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИЛ, 1952. ¹¹ Д. Н. Шигорин, ЖФХ, 25, 798 (1951). ¹² Д. Н. Шигорин, Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 596 (1953).