

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 535.33+547.32

ОБ ИНТЕНСИВНОСТИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПОЛОС
ПОГЛОЩЕНИЯ ИК СПЕКТРОВ КРАТНЫХ СВЯЗЕЙ
В АЛКИНИЛ- И АЛКЕНИНИЛГАЛОГЕНИДАХ

Ф. С. ҚИНОЯН, Г. Р. МХИТАРЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 VI 1973

Введение галогена в α -положение функционально замещенных ацетиленов приводит к изменению интенсивности и частот валентных колебаний тройных связей. Установлено, что это изменение связано с электронными эффектами заместителей (H, Br, Cr), т. е. в конечном счете с изменением отношения долей ковалентного и ионного характера связи.

Табл. 2, библиографических ссылок 15.

В связи с проблемой установления строения и идентификации алкинов в последние годы в литературе появилось много работ по спектральному исследованию ацетилена и его производных. Было твердо установлено, что с изменением полярности и формы электронного облака тройной связи в колебательных спектрах ацетиленов наблюдается смещение полос и изменение интенсивности поглощения.

Так, замена в монозамещенных ацетиленах алкильных групп у ацетиленового углерода на триалкилстильную и триалкилсилильную [1] приводит к смещению полос поглощения в сторону длинных волн с одновременным увеличением интенсивности поглощения [2]. Аналогичное явление наблюдается также в дизамещенных ацетиленах при замене α -атома углерода относительно тройной связи на атомы кремния, олова и германия, объясняемое концепцией $d-\pi$ -сопряжения [3].

В литературе имеются и другие данные относительно интерпретации ИК спектров тройной связи в ряде функционально замещенных ацетиленов, в частности в ацетиленовых галогенидах и спиртах [4—6], пропаргильных галогенидах, кислотных [7—9], а также в алкинилгалогенидах [10], где вследствие электроноакцепторной природы заместителей также наблюдается сильное увеличение интенсивности поглощения тройной связи.

Среди многочисленных функционально замещенных ацетиленовых соединений в последнее время большой интерес для синтетической органической химии приобретают алкинилгалогениды, во многих реакциях которых реакционный центр находится непосредственно у атома углерода, связанного тройной связью [11]. На их основе разрабатываются методы получения природных ацетиленовых соединений и их синтетических аналогов, имеющих важное народнохозяйственное значение [12]. Для успешного применения алкинилгалогенидов в органическом синтезе зачастую необходимо выявление связи между строением и их реакционной способностью. В этом аспекте полезную ин-

формацию дают ИК спектры мольного поглощения тройных связей, интенсивность которых сильно зависит от характера заместителей [13, 14]. С этой целью в настоящей работе изучено влияние галогена на частоту и интенсивность ацетиленов в алкинил- и алкенилгалогенидах.

Экспериментальная часть

Спектры алкинил- и алкенилгалогенидов $RR'CCONC\equiv CX$ и $CH_2=CRC\equiv CX$ сняты на двухлучевом спектрофотометре УР-10 и ИК-14А. Интенсивность поглощения кратных связей определена по максимуму и минимуму полос пропускания, с помощью которых найдены коэффициенты мольного поглощения отдельных группировок.

Обсуждение результатов

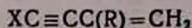
Измерение ИК спектров функционально замещенных алкинилгалогенидов показало, что в зависимости от заместителей наблюдается отчетливое изменение как интенсивности, так и частот валентных колебаний тройных связей. Так, в сравнении с ацетиленовыми соединениями, содержащими активный ацетиленовый водород, в алкинилгалогенидах (табл. 1) имеет место повышение интенсивности поглощения ацетиленовой группировки в 3—4 раза. Кроме того, частоты валентных колебаний тройных связей, в зависимости от природы заместителей, меняются в интервале от 2120 для монозамещенных ацетиленов до 2206—2260 $см^{-1}$ для галогензамещенных ацетиленов. В случае винилалкинилгалогенидов частоты валентных поглощений ацетиленов колеблются в пределах 2200—2274 $см^{-1}$ (табл. 2). В отличие от алкинилгалогенидов в указанных системах в областях поглощения ацетиленов наблюдаются также боковые полосы, характерные для двухзамещенных ацетиленов.

Таблица 1

RR'CONC≡CX					
№ соединения	R	R'	X	$\nu_{C\equiv C}$, $см^{-1}$	ϵ , л/моль·см
I	H	H	H	2120	19
II	H	H	Br	2224	52
III	H	H	Cl	2260	98
IV	CH ₃	CH ₃	H	2123	30
V	CH ₃	CH ₃	Br	2224	57
VI	CH ₃	CH ₃	Cl	2216 2244	34 92
VII	CH ₃	C ₂ H ₅	H	2120	36
VIII	CH ₃	C ₂ H ₅	Br	2206	49
IX	CH ₃	C ₂ H ₅	Cl	2240	67
X	пентаметилен		H	2120	3
XI	.	.	Br	2212	42
XII	.	.	Cl	2227	72

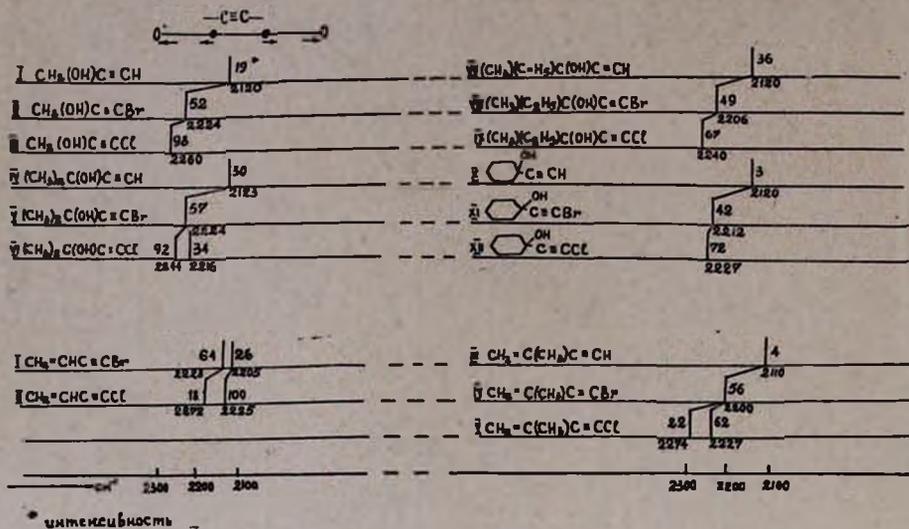
Таким образом, для обеих систем можно вывести следующую последовательность изменений частот и интенсивностей поглощения $C\equiv C$ -связи: $Cl > Br > H$.

Таблица 2



№ соединения	X	R	$\nu_{C-H}, CH_2=CR,$		$\delta_{C-H}, CH_2=CR-$		$\nu_{C=C}$		$\nu_{C=C}$			
			$с.м^{-1}$	$\epsilon, \mu/моль \cdot с.м$	$с.м^{-1}$	$\epsilon, \mu/моль \cdot с.м$	$с.м^{-1}$	$\epsilon, \mu/моль \cdot с.м$	$с.м^{-1}$	$\epsilon, \mu/моль \cdot с.м$		
I	Br	H	3110	10	942	73	978	66	1610	30	2228	64
			3050	3							2205	26
			3020	17								
II	Cl	H	3110	10	940	74	980	62	1610	18	2272	18
			3022	18							2225	100
			3055	2,5								
III	H	CH ₃	3112	14	920	70		1622	42	2110	4	
IV	Br	CH ₃	3110	11	922	74		1620	43	2200	56	
V	Cl	CH ₃	3105	10	920	54		1620	33	2224	62	
											2274	22

Наблюдаемые явления можно объяснить, исходя из электронных эффектов заместителей (H, CH₃, Br, Cl), то есть от изменения отношения долей ковалентного и ионного характера связи. В изучаемых системах вследствие более выраженного отрицательного индуктивного эффекта хлора ожидалось повышение частот и интенсивности тройной связи, что и наблюдалось в действительности. Но было бы неправильно наблюдаемое такое большое изменение значения частот и интенсивности объяснить исходя только из электронных эффектов. Как отмечено в литературе [15], такая интерпретация будет далеко неполной без учета изменения силовых постоянных связей ацетиленовый углерод—водород (галоген), последовательность которых совпадает с последовательностью изменений частот валентных поглощений, наблюдаемых нами в алкинил- и алкенилгалогенидах (схема). Изменение силовой постоянной связи C—X, сопровождающееся изменениями распределения электронной плотности во всей системе, почти всегда приводит к изменению силовой постоянной связи C≡C. Таким образом, изменение частот и интенсивности валентного колебания C≡C при переходе от монозамещенных ацетиленовых спиртов и винилацетилена к алкинил- и алкенилгалогенидам является, в основном, следствием различного характера валентных колебаний C≡C в этих молекулах.



ԱՎԻՆԻԼ ԵՎ ԱԼԿԵՆԻՆԻԼՉԱԼՈԳԵՆԻԳԵՆԵՐՈՒՄ ՉԶԱԳԵՑԱՄ ԿԱՊԵՐԻ ԻԿ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԻ ԿԼԱՆՄԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԱԿԱՆ ՄԱՐՉԵՐԻ ԻՆՏԵՆՍԻՎՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Յ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ, Գ. Ր. ՄԽԻՏԱՐՅԱՆ Լ Շ. Օ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ստացված են մի քանի ալկինիլ և ալկենինիլհալոգենիդների կրկնակի և եռակի կապերի մոլային մարման գործակիցների փորձնական արժեքները:

Ցույց է տրված, որ եռակի կապի ինտենսիվության փոփոխվելը կապված է տեղակալիչների (H, CH₃, Br, Cl) էլեկտրոնային էֆեկտներից՝ կապի կո-վալենտական-իոնական հարաբերության բնույթից:

ON THE INTENSITY CHARACTERISTICS OF ABSORPTION UR-SPECTRUM OF MULTIPLE BENDS IN THE ALKYNYL AND ALKENYNYL HALIDES

F. S. KINOYAN, G. R. MCHITARIAN and Sh. O. BADANIAN

The experimental values of the molar extinction coefficients of double and triple bonds of some alkynyl- and alkenynyl halogenides have been obtained. It has been shown, that the change of the intensity of the triple bond is due to the influence of substituents (H, CH₃, Br, Cl)— i. e. leading to a change of covalent and ionic contributions of the bonds.

Լ Ի Ե Ր Ա Տ Ր Ա Ր Ա

1. Ю. П. Егоров, Г. Г. Кирей, ЖОХ, 34, 3615 (1964).
2. М. Ф. Шостаковский, Н. И. Шергина, Н. И. Голованова, Н. В. Комаров, Э. И. Бродская, В. К. Мисюнас, ЖОХ, 35, 1768 (1965). Л. А. Акишин, В. М. Татевский, ДАН, 89, 287 (1952).

3. Л. К. Лулева, Усп. хим., 36, 1140 (1967).
4. J. Bus, A. A. Memelink, Rec. trav. chim., 91, 229 (1972).
5. J. J. Mannion, T. S. Wang, Spectr. Acta, 17, 990 (1961).
6. J. W. Wotiz, F. A. Miller, J. Am. Chem. Soc., 71, 3441 (1949).
7. J. C. Evans, R. A. Nyquist, Spect. Acta, 19, 1153 (1963).
8. R. D. Mchachlom, Spectr. Acta, 23A, 1793 (1967).
9. J. Bus, A. A. Memelink, Rec. trav. chim., 91, 394 (1972).
10. R. A. Nyquist, A. L. Johnson, J. S. Lo, Spec. Acta, 21, 77 (1965).
11. С. А. Варганян, Ш. О. Баданян, Усп. хим., 36, 1563 (1967).
12. F. Bohlmann, H. Bornowski, Chr. Arndt. Fortschr. Chem. Forsch., 4, 138 (1972).
13. А. В. Мушегян, Ф. С. Киноян, Арм. хим. ж., 25, 3 (1973).
14. А. В. Мушегян, Ш. О. Баданян, Ф. С. Киноян, Н. О. Зулумян, Арм. хим. ж., 24, 939 (1971).
15. А. Белами, Новые данные по ИК спектрам сложных молекул, Изд. «Мир», М., 1971, стр. 77.