

УДК 547.362+543.4224

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. З. Геворкян, В. Т. Алексанян

Образование комплексов окисных циклов с молекулярным хлором при низких температурах

(Представлено академиком АН Армянской ССР А. Т. Бабалян 2/IV 1974)

Недавно мы сообщили об образовании донорно-акцепторного комплекса циклопропана с молекулярным хлором при низких температурах в твердой фазе (¹). Было найдено, что в этих же условиях образуется комплекс хлора с оксираном. Однако в этом случае в донорно-акцепторном взаимодействии участвуют, по-видимому, не орбитали трехчленного цикла, а неспаренные электроны атома кислорода окисного цикла. Об этом свидетельствует, во-первых, большая величина сдвига ν_{Cl} при комплексообразовании с оксираном и, во-вторых, тот факт, что по предварительным данным образование комплекса имеет место и в случае четырехчленного окисного цикла оксетана, тогда как циклобутан в аналогичных условиях с молекулярным хлором не взаимодействует.

В настоящем сообщении изложены результаты более детального изучения взаимодействия с молекулярным хлором некоторых окисных циклов-оксирана, оксетана, тетрагидрофурана.

Образцы для измерений готовили совместным напылением компонент в криостате. Напыление осуществляли при давлении 10^{-5} мм рт. ст. через систему с игольчатым вентилем тонкой регулировки, позволяющую менять скорость напуска органического компонента. Регулировка напуска хлора в криостат осуществлялась с помощью системы тонких стеклянных капилляров. Конструкция криостата позволяла производить измерения спектров ИК поглощения и спектров КР.

Спектры ИК поглощения измерены на спектрофотометре Хитачи-Перкин-Эльмер, модель 225 со спектральной шириной щели не превышающей $1,0-1,5 \text{ см}^{-1}$, спектры КР (область частот валентного колебания Cl_2) — на спектрометре Кодерг РНО с лазерным возбуждением (He—Ne—лазер, мощностью 25 мвт). Результаты измерений для образцов с соотношением, органической компоненты к хлору 1:50,

представлены в таблицах 1—3. Для сравнения в этих же таблицах приведены результаты измерений ИК-спектров поглощения чистых поликристаллических образцов оксирана, оксетана и тетрагидрофурана вместе с данными об отнесениях наблюдаемых полос поглощения. Чистый кристаллический хлор не поглощает в средней ИК области. Частоты линий валентного колебания Cl_2 в спектре КР кристаллического Cl_2 равны 538 ($^{35}\text{Cl}_2$) 530,5 ($^{35}\text{Cl}_2$, $^{37}\text{Cl}_2$) и 523,5 см^{-1} ($^{37}\text{Cl}_2$) с соотношением интенсивностей, равным 9:6:1.

При рассмотрении данных таблиц 1—3 обращает на себя внимание отсутствие давидовского расщепления полос поглощения окисных циклов, характерного для спектров чистых веществ. Можно поэтому заключить, что исследованные образцы являются по существу истинными твердыми растворами органического компонента в хлоре.

Во всех спектрах появляется триплетное поглощение области 500—550 см^{-1} , обусловленное молекулярным хлором и сдвинутое относительно частот свободного хлора, известных из спектра КР. Появление этого поглощения и наличие сдвига свидетельствует о донорно-акцеп-

Таблица 1
Колебательный спектр оксирана и его твердого раствора в Cl_2 в области $<1500 \text{ см}^{-1}$

Отнесение (2)	Оксиран жидкость $T = -90^\circ$ (2)	Оксиран кристалл $T = -180^\circ$ (2)	Твердый раствор оксирана в Cl_2 $T = -180^\circ$
$^{35}\text{Cl}_2$ $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ $^{37}\text{Cl}_2$			506 сл 514 ср 520 ср
$B_2 \nu_{15} \beta_1 \text{CH}_2$	799 с	783 сл 794 с 798 с	781 ср
$A_2 \nu_8 \beta_1 \text{CH}_2$	817 сл	818 ср 825 ср 838 о.сл	813 ср
$A_1 \nu_{12} \text{кольцо}$	865 о.с	854 о.с 860 о.с 876 о.с	856 о.с
$B_1 \nu_{12} \text{кольцо}$		104.5 с	
$A_2 \nu_2 \beta_1 \text{CH}_2$ $A_1 \nu_4 \beta_w \text{CH}_2$	1033 о.сл 1119 сл	1117 сл 1119 сл	1116 сл
$B_2 \nu_{11} \beta_1 \text{CH}_2$	1151 ср	1147 с 1161 ср 1166 ср 1170 ср	1144 сл 1149 ср 1158 ср
$B_1 \nu_{11} \beta_w \text{CH}_2$			
$\text{C}^{12}\text{C}^{13} \text{H}_4\text{O}$	1256 сл пл.	1253 о.сл	
$A_1 \nu_3 \text{кольцо}$	1265 о.с	1267 о.с	1266 с
$B_1 \nu_{10} \beta_s \text{CH}_2$	1457 ср пл. 1466 с	1460 ср 1467 ср	1459 с
$A_1 \nu_2 \beta_1 \text{CH}_2$		1480 ср 1494 сл	1481 ср

Обозначения: с—сильная, ср—средняя, сл—слабая, о—очень, пл—плечо, $\beta_1 \text{CH}_2$, $\beta_s \text{CH}_2$, $\beta_w \text{CH}_2$ и $\beta_s \text{CH}_2$ —маятниковые, крутильные, веерные и ножничные колебания метиленовых групп.

торном взаимодействии молекул хлора с молекулами окисных циклов. Величина сдвига возрастает при переходе от трехчленного (18 см^{-1}) к четырехчленному циклу (26 см^{-1}) и далее сохраняется (тетрагидрофуран— 26 см^{-1}). Наблюдаемый ход $\Delta\nu_{\text{Cl}}$ согласуется с выводом о том, что молекула хлора при комплексообразовании взаимодействует с атомом кислорода окисного цикла, так как именно подобным же образом в ряду трех-четырех и пятичленных гетероциклов качественно меняется основность гетероатома ($^3-^1$).

Таблица 2

Колебательный спектр оксетана и его твердого раствора
в Cl_2 в области $<1500 \text{ см}^{-1}$

Отнесение (3)	Жидкость (3)	Кристалл $T = -180^\circ$ (3)	Твердый раствор в Cl_2 $T = -180^\circ$
$^{35}\text{Cl}_2$			497 сл
$^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$			505 ср
$^{37}\text{Cl}_2$			512 с
$A_1 \nu_8$ скелет		734 с	750 ср
$A_2 \nu_{11} \beta_R \text{CH}_2$	830 сл	825 с	
$B_2 \nu_{22} \beta_R \text{CH}_2$		843 ср	
		854 о.сл	
$B_2 \nu_{22} \beta_R \text{CH}_2$	892 о.с	895 о.с	888 с
$B_1 \nu_{18}$ скелет	901 о.с	906 о.с	904 ср
$A_1 \nu_7$ скелет	929 с	928 ср	926 о.с
		963 сл,пл	
$B_1 \nu_{11}$ скелет	980 о.с	978 о.с	960 о.с
		984 о.с	
$A_1 \nu_6$ скелет	1028 с	1026 о.с	1015 о.с
		1128,5 ср	
$B_2 \nu_{21} \beta_1 \text{CH}_2$	1134 с	1137 о.с	1133 ср
		1144,5 ср	
$A_2 \nu_{11} \beta_1 \text{CH}_2$	1176 сл	1184,3 ср	1180 сл
		1196,2 сл	
$A_2 \nu_{10} \beta_1 \text{CH}_2$	1202 сл,пл	1196,3 с	1200 сл
		1240,9 сл	
$B_1 \nu_{18} \beta_w \text{CH}_2$	1233 с	1249,3 с	1235 с
$B_1 \nu_{15} \beta_w \text{CH}_2$	1285 сл	1288,2 ср	1283 ср
		1342 ср	
$A_1 \nu_5 \beta_w \text{CH}_2$	1311 о.сл	1352,5 ср	1332 ср
$B_1 \nu_{14} \beta_2 \text{CH}_2$	1452 ср	1455 ср	1449 с
$A_1 \nu_4 \beta_2 \text{CH}_2$	1460 ср	1461 с	1463 ср
		1466,5 ср	
$A_1 \nu_3 \beta_2 \text{CH}_2$	1499 ср	1515 ср	1485 ср

Обозначения см. табл. 1

Спектр окисного цикла в целом меняется мало при образовании комплекса. Отметим довольно заметные сдвиги полос в низкочастотную сторону, достигающие до 30 см^{-1} . Такие значительные сдвиги нельзя приписать лишь влиянию «растворителя»—хлора и, в основном, как мы полагаем обусловлены комплексообразованием.

Интересно отметить, что в спектрах соконденсатов Cl_2 с оксепаном и оксетаном очень слабы или полностью отсутствуют полосы колебания симметрии A_2 , хорошо проявляющиеся в спектрах чистых поликристал-

Колесательный спектр тетрагидрофурана и его твердого раствора
в Cl_2 в области $< 1500 \text{ см}^{-1}$

Таблица 3

Отнесение (4)	КР (4)	ИК (4)	Кристалл $T = -180^\circ$ (4)	Твердый раствор ТГФ в Cl_2 , $T = -180^\circ$
$^{35}\text{Cl}_2$ $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ $^{37}\text{Cl}_2$				497 ср 505 с 512 с 655 с
$B_1 \nu_{20} \beta_R \text{CH}_2$	651 о.с	654 с	662 с	662 с 676 с
			725 с.л 838 о.с 871 с 891 с 908 с 921 с 954 с 980 с.л.пл	832 с 852 с 875 с 910 с 922 с 958 ср 985 с.л
$A_1 \nu_9$ скелет $B_1 \nu_{23} \beta_R \text{CH}_2$	1008 о.с			
$A_1 \nu_8 \beta_R \text{CH}_2$ $A_1 \nu_7$ скелет	1028 с.л 1071 о.с.л	1030 ср.пл 1067 о.с	1043 о.с. 1058 о.с 1150 с.л	1037 о.с
$A_1 \nu_6$ скелет $B_1 \nu_{20} \beta_W \text{CH}_2$	1174 о.с.л 1234 ср	1179 о.с 1238 с	1179 о.с 1241 с 1292 ср 1307 ср 1323 ср	1167 ср 1240 ср 1290 ср 1308 с.л
$B_1 \nu_{23} \beta_W \text{CH}_2$		1289 ср	1323 ср 1339 с.л 1368 ср 1421 с.л.пл	
$A_1 \nu_5 \beta_W \text{CH}_2$ $B_1 \nu_{22} \beta_W \text{CH}_2$	1335 ср 1368 ср	1333 с.л 1364 ср	1339 с.л 1368 ср 1421 с.л.пл 1441 с 1466 ср 1487 ср	1338 ср 1360 ср
$B_1 \nu_{20} \beta_S \text{CH}_2$ $A_1 \nu_3 \beta_S \text{CH}_2$	1452 с 1486 ср	1461 с		1444 ср 1457 ср 1475 с.л

Обозначения см. табл. 1

лических образцов. Это означает, что симметрия комплексов не ниже, C_{2v} , а поскольку сами оксипран и оксетан в свободном состоянии имеют симметрию C_{2v} , то можно сделать вывод о сохранении их симметрии в комплексах.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Институт элементо-органических соединений
Академии наук СССР

Р. Զ. ԴԵՎՈՐՅԱՆ, Վ. Տ. ԱՆԻՍԻԱՆՅԱՆ

Ցածր ջերմաստիճանում օգսիդային օդակների հետ մոլեկուլային Դյուրի կոմպլեքսների առաջացումը

Ցույց է տրված, որ օքսիրանը, օքսետանը և տետրոհիդրոֆուրանը ցածր ջերմաստիճանային պայմանում քլորի հետ համատեղ նստեցնելիս վերջինի հետ առաջացնում են դոնոր-ակցեպտորային կոմպլեքսներ:

Օքսիդային օդակում որպես ակտիվ կենտրոն հանդես է գալիս թթվածնի ատոմը էլեկտրոնների դոնորի դերում:

γCl , արժեքը կոմպլեքսացոյացման ժամանակ փոխվում է հետևյալ շարքով՝ օքսիրան < օքսետան = տետրահիդրոֆուրան, որը համապատասխանության մեջ է գտնվում այդ օդակներում թթվածնի ատոմի հիմնայնության հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Կ Ր Ա Կ Ը Ն Ք Ր Ն

¹ В. Т. Алексанян, Б. З. Геворкян, Журн. «Структурн. химия», 15, вып. 3, стр. 450, 1974. ² В. Т. Алексанян, Е. Р. Ризумова, А. П. Курбакова, С. М. Мостаковский, «Оптика и спектроскопия», 31, 69 г., (1971). ³ В. Т. Алексанян, Докторская диссертация, ИХЭОС М., 1970. ⁴ A. Palm, E. P. Bissel, Spectrochim Acta, 16, 1960. ⁵ E. Lippert, H. Prigge, Lieb Ann. Chem. 659, 81; (1962). Ber., 67(6), 554, (1963). ⁶ Г. Н. Горшкова, З. Б. Барина, В. Т. Алексанян, В. А. Пономаренко, Известия АН СССР, сер. хим., 312, 1968. ⁷ М. М. Мовсумзаде, Г. В. Сергеев, А. Л. Шабанов, В. В. Смирнов, ДАН СССР, 206, 396 (1972).