

УДК 543.42

ИК-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

В. И. Словецкий

В обзоре рассмотрены и обобщены данные по ИК-спектрам алифатических нитросоединений и их солей. Найдены закономерности, связывающие положение полос поглощения валентных колебаний NO_2 -группы со строением радикала. Приведены довольно многочисленные примеры использования данных ИК-спектров для выяснения тонкого строения нитросоединений и их солей, а также для изучения поведения нитросоединений и их солей в различных средах. Рассмотрены вопросы отнесения колебаний в нитросоединениях и в солях мононитро- и полинитросоединений. Показаны возможности аналитического использования найденных закономерностей в ИК-спектрах для идентификации нитросоединений и их производных.

Библиография — 237 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	740
II. Отнесение основных полос поглощения нитросоединений	741
III. Расчет колебаний механической модели нитроалканов. Электрооптические параметры нитрометана	742
IV. Интенсивность полос поглощения нитросоединений	743
V. Влияние агрегатного состояния и растворителя на интенсивность и положение полос поглощения нитросоединений. Водородные связи	743
VI. Связь между положением полос поглощения валентных колебаний NO_2 -группы и строением нитросоединений	746
VII. Полосы поглощения анионов моно- и полинитросоединений	748
VIII. Использование методов ИК-спектроскопии для установления строения органических нитросоединений	752

I. ВВЕДЕНИЕ

Быстрое развитие химии алифатических нитросоединений и совершенствование техники получения ИК-спектров поглощения привели к накоплению большого фактического материала по ИК-спектрам нитросоединений. Однако полученный материал разобщен по многочисленным работам, и до сих пор отсутствуют монографии или обзоры по этому вопросу.

Целью настоящего обзора является рассмотрение и обобщение имеющихся данных по ИК-спектрам алифатических нитросоединений и их солей, а также использование найденных закономерностей для выяснения тонкого строения и для идентификации нитросоединений.

II. ОТНЕСЕНИЕ ОСНОВНЫХ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Первые данные по ИК-спектрам нитросоединений, вероятно, содержатся в работах ¹⁻⁴, в которых, однако, не рассматривается вопрос отнесения полос поглощения к определенным колебаниям. Начиная с 1940 г., появляется ряд работ ⁵⁻¹¹, авторы которых на основании сравнения ИК-спектров и спектров комбинационного рассеяния (КР) (интенсивность, степень деполяризации) нитрометана ⁵⁻¹⁰, его производных ^{6, 7, 10} и гомо-

логов^{5-7, 11} делают отнесения полос поглощения. В это же время появились отнесения валентных колебаний NO_2 -групп и $\text{C}-\text{N}$ -связи в некоторых нитроалканах и их галоидпроизводных, сделанные Виттеком^{12, 13} на основании данных спектров КР. В более поздней работе Виттек¹⁴ делает отнесения и в полинитропарафинах. Вопрос отнесения является основным вопросом для расчетных работ, всевозможных корреляций между строением и спектральными характеристиками и т. д. В этой связи ясно, почему до настоящего времени появляются работы с полным¹⁵⁻²⁶ или частичным²⁷⁻³³ (валентные колебания NO_2 -группы и CN -связи; иногда только валентные колебания NO_2 -группы) отнесением наблюдаемых полос поглощения в спектрах нитросоединений.

Анализ работ^{19-21, 26-38} показывает, что антисимметричное валентное колебание (ν_{as}) NO_2 -группы в ряду алифатических нитросоединений и их производных проявляется в виде интенсивной полосы в области $1640-1535 \text{ см}^{-1}$. Расщепление этой полосы наблюдается лишь у тетранитрометана* (см. например^{16, 29, 42}). Других полос поглощения в этой области, как правило, нет**, поэтому отнесение ν_{as} не вызывает затруднений. Симметричное валентное колебание (ν_s) NO_2 -группы проявляется в области $1385-1280 \text{ см}^{-1}$, которая содержит другие полосы, и в литературе отсутствует единое мнение относительно отнесения ν_s NO_2 -группы. Так, Виттек¹³, а вслед за ним Иогансен и Литовченко²⁹ относят в нитрометане и некоторых его гомологах и производных две полосы к ν_s , полагая, что появление двух полос связано с механическим взаимодействием деформационных колебаний CH_3 -группы (δ_{CH_3}) и симметричного валентного колебания NO_2 -группы. Основной довод этих авторов состоит в том, что в спектре КР в области $1410-1365 \text{ см}^{-1}$ имеются две довольно интенсивные одинаково поляризованные ($\rho \sim 0,4$) полосы. Отнесение двух полос поглощения к ν_s NO_2 -группы, на наш взгляд, не оправдано. Дело в том, что при таком отнесении авторы принимают, что интенсивность деформационных колебаний δ_{CH_3} или δ_{CH_2} не зависит от введения электроотрицательных заместителей. В действительности это не так. Введение в молекулу сильно электроотрицательных групп типа ONO_2 ⁴³, SO_2Cl ⁴⁴ и др.²¹ приводит к тому же эффекту, что и введение NO_2 -группы: в области 1400 см^{-1} появляется достаточно интенсивная поляризованная ($\rho \sim 0,4$) полоса поглощения, хотя ни о каком механическом взаимодействии в случае нитратов, сульфохлоридов и т. п. уже не может быть и речи. Поэтому неудивительно, что другие авторы^{5-6, 8-10, 15, 19-22, 27, 31-32, 34-35, 45} в том числе и Виттек¹⁴ в более поздней работе относят к ν_s в нитрометане и его гомологах только одну, более низкочастотную полосу. Правильность такого отнесения подтверждается и экспериментальными данными по ИК-спектрам нитрометана, меченного ^{18}O ⁴⁶. При введении в нитрометан «тяжелого» кислорода в спектре происходит смещение лишь одной, более длинноволновой полосы (1375 до 1357 см^{-1}), в то время как полоса 1396 см^{-1} остается неизменной.

Относительно расщепления ν_s NO_2 -группы в гем-динитро- и 1,1,1-тринитросоединениях вопрос более неопределен. Обычно в ИК-спектрах этих соединений к ν_s относят одну полосу поглощения^{28, 31-32, 34-35, 37-41, 47-59}. Однако имеется ряд работ^{14, 25, 29-30, 60}, авторы которых относят к ν_s NO_2 -группы две полосы поглощения. Основанием для такого отнесения опять служат данные спектров КР^{14, 25, 29-30, 60}. В ИК-спектрах***

* Наблюдаемое расщепление ν_{as} в спектре тринитроэтанола²⁹ не подтверждается данными других авторов³⁹⁻⁴¹.

** Исключением являются жирноароматические тринитрометильные производные³¹.

*** К сожалению, в работе³⁰ не указаны тип спектра (ИК или КР), а также интенсивность и степень деполяризации наблюдаемых полос.

вторая полоса, зачастую, проявляется в виде плеча (см., например²⁵). Кроме того, как показал теоретический расчет⁶⁰, лишь незначительная часть расщепления (расщепление составляет 50—60 см^{-1}) может быть связана с механическим взаимодействием. (Именно механическим взаимодействием колебаний объясняют большинство авторов^{14, 25, 29} наличие расщепления ν_s NO_2 -группы). Вообще, нам кажется, данные спектров КР не однозначны для интерпретации ν_s NO_2 -группы. Так, в спектре КР хлорпикрина проявляются две интенсивные полосы (1306 и 1345 см^{-1}) ^{12}C близкой степенью деполяризации ($\rho \approx 0,5$). Тем не менее, в данном случае все авторы относят к ν_s лишь одну из них^{12, 14, 17, 18, 26, 27}. Следовательно, появление в спектре КР второй интенсивной поляризованной полосы ($\rho \approx 0,40$) не является еще однозначным критерием принадлежности ее к симметричному валентному колебанию NO_2 -группы.

Отнесение остальных полос поглощения к определенным типам колебаний можно найти в работах^{9, 10, 18–26, 42}, однако эти полосы в повседневной практике используются редко, и поэтому мы их здесь не обсуждаем.

Полезные сведения об общем виде ИК-спектров некоторых нитросоединений или об областях поглощения, характерных для нитрогруппы, можно найти в работах^{61–68}.

III. РАСЧЕТ МЕХАНИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ КОЛЕБАНИЙ НИТРОАЛКАНОВ. ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ НИТРОМЕТАНА

Впервые расчет механических колебаний нитроалканов был осуществлен независимо авторами трех работ^{7–9}. Матье и Масиньон⁷ и Богдан и Стефанеску⁸ рассчитали плоскую 4-атомную модель C—NO_2 симметрии C_2 . Найденные частоты в обоих случаях выходят в хорошем согласии с экспериментом. Уэлс и Вильсон⁹ произвели расчет нитрометана, считая две несвязанные между собой группы NO_2 и CH_3 . Симметрия C_{2v} . Два года спустя Вильсон¹⁰ уточнил этот расчет, дополнив количество экспериментальных данных за счет спектра CD_3NO_2 . Вильсон при этом полагал, что ни геометрия, ни потенциальная функция молекулы не изменяется при замене D на H.

Недавно Попов и Шляпочников^{60, 69} провели фундаментальный расчет нитроалканов (нитрометана, нитроэтана, 1,1-динитроэтана и тринитрометана). Для моонитроалканов⁶⁹ вычислены частоты и формы нормальных колебаний и определены чувствительности частот к изменению силовых коэффициентов. На основании проведенного расчета авторы⁶⁹ приходят к выводу о нехарактеристичности колебаний фрагмента C—NO_2 по частоте и по форме. Наиболее характеристично колебание ν_{as} NO_2 -группы. Этот вывод не совпадает с выводом Мюллера и Нагарьяна⁷⁰, которые на основании, правда, более простого расчета плоской 4-атомной модели C—NO_2 приходят к заключению, что CH_3 -группа мало влияет на скелетные колебания C—NO_2 -группировки.

Механическая задача для молекул $\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{H}$ и $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$, по мнению самих авторов⁶⁰, решена недостаточно строго. Тем не менее, на основании проведенного анализа авторы приходят к выводу, что силовое поле C—NO_2 -группировки не претерпевает значительных изменений при переходе от CH_3NO_2 к $\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{H}$ и $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$. Взаимное влияние NO_2 -групп в полинитроалканах непосредственно не затрагивает упругих свойств нитрогруппы, а проявляется лишь на смежных связях CN^* .

* Вывод о неизменности упругих свойств нитрогруппы не подтверждается (см. ниже) при анализе зависимости ν_{as} NO_2 -группы от индукционного эффекта заместителя³¹.

Решение механической задачи для молекулы нитрометана⁶⁹ и экспериментальные данные по абсолютным интегральным интенсивностям полос в ИК-спектрах паров CH_3NO_2 и CD_3NO_2 позволили Попову и Шляпочникову^{71, 72} определить электрооптические параметры нитрогруппы: дипольные моменты связи и производные от них по колебательным координатам. На основании полученных результатов авторы^{71, 72} делают вывод о том, что величина дипольного момента нитрометана в значительной степени определяется дипольным моментом CN -связи ($\mu_{\text{CN}} = 1,8D$). Несколько позже аналогичную электрооптическую задачу для нитрометана решил Сингх⁷³. Он считает, однако, что различия между динамическим и статическим дипольными моментами обусловлены погрешностью расчетов и что согласие между ними можно повысить, принимая во внимание предположения, сделанные Свердловым^{74–75}.

IV. ИНТЕНСИВНОСТЬ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Мы уже отмечали, что полосы поглощения валентных колебаний NO_2 -группы довольно интенсивны. Молярный коэффициент погашения (ϵ , $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{см}^{-1}$) в нитроалканах для полосы ν_{as} составляет ~ 500 единиц^{28, 29, 76–79} на одну нитрогруппу, в то время как ϵ ν_s NO_2 -группы равен ~ 100 единицам^{28, 29, 78}. При появлении сопряжения ϵ ν_{as} несколько уменьшается^{28, 29, 80}, а ϵ ν_s возрастает^{28–29, 80}. Данные по интегральным интенсивностям* валентных колебаний (ν_{as} и/или ν_s) NO_2 -группы приведены в работах^{29, 56, 60, 73, 80, 83–86 **}. Рассмотрение значений интегральных интенсивностей (A_{as}) ν_{as} NO_2 -группы показывает, что эта величина аддитивна^{29, 60, 91} и мало зависит от строения радикала. Напротив, интенсивность ν_s NO_2 -группы (A_s) существенно зависит от строения радикала^{29, 80, 83, 86, 91} и в ряде работ^{83, 86, 91} выдвинуто предложение использовать величину A_s в качестве меры сопряжения нитрогруппы с остальной частью молекулы в сопряженных и ароматических нитросоединениях.

Интенсивности других полос измерены лишь для нитрометана^{73, 92} (полосы ~ 1105 ⁹², 915 ^{73, 92} и 656 ⁷³ см^{-1}). Кроме того, в работе⁹² исследован ход температурной зависимости интенсивности двух полос поглощения нитрометана (1103 и 917 см^{-1}).

V. ВЛИЯНИЕ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ И РАСТВОРИТЕЛЯ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ И ПОЛОЖЕНИЕ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ. ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ.

Анализу влияния растворителя на положение полос поглощения валентных колебаний NO_2 -группы посвящены всего лишь четыре работы^{78, 84, 93–94}. Все авторы приходят к заключению, что сдвиги частот обеих полос под действием растворителей незначительны***. Более детальное рассмотрение влияния растворителя на положение полос поглощения позволяет сделать вывод, что влияние довольно существенное на ν_{as} при изменении агрегатного состояния (переход от газообразного состояния к

* Теорию интегральных интенсивностей, экспериментальное определение и коэффициенты пересчета между различными шкалами интенсивностей, см. например, в обзорах^{81, 82}.

** Данные по интегральным интенсивностям валентных колебаний NO_2 -группы в нитроароматических соединениях содержатся еще и в работах^{87–90}.

*** Малые сдвиги частот нитрогруппы под действием как различных растворителей, так и агрегатного состояния сохраняются и в ряду ароматических нитросоединений (см., например, работу⁹⁵).

ТАБЛИЦА 1

Положение полос поглощения валентных колебаний NO₂-группы нитрометана и его производных в различных агрегатных состояниях и растворителях

Соединение	Растворитель (состояние)	см ⁻¹			
		ν_{as}	$\nu_{as}-\nu_{as}$, средн.	ν_s	$\nu_s-\nu_s$, средн.
CH ₃ NO ₂ ^a	газ	1582 ^{9,60}	19	1384 ^{9,60}	11
	то же	1586 ¹⁵	23	1377 ¹⁵	4
	ж.	1567 ³⁴	4	1379 ³⁴	6
	то же	1563 ⁹³	0	1376 ⁹³	3
	n-C ₄ H ₉ NH ₂	1548 ⁹³	-15	6	—
CH ₃ CH(NO ₂) ₂ ^г	газ	1593 ⁶⁰	12	1343 ^{60 В}	10
	ж.	1582 ⁵²	1	1331 ⁵²	-2
	CCl ₄	1581 ²⁹	—	1333 ^{29 В}	—
HC(NO ₂) ₃ ^г	газ	1600 ⁶⁰	- 8	1305 ^{69 В}	6
	ж.	1597 ³⁴	-11	1307 ³⁴	8
	CCl ₄	1608 ⁴⁰	—	1299 ⁴⁰	—
C(NO ₂) ₄ ^д	газ	1648 ⁴²	6	1278 ⁴²	11
		1618 ^д	5		
	ж.	1648 ⁴²	6	1272 ⁴²	5
		1618 ^д	5		
	HCCl ₃	1642 ²⁹	—	1267 ²⁹	—
		1613 ^д	—		

^a В качестве ν_{as} , средн. и ν_s , средн. мы взяли, соответственно, 1563 и 1373 см⁻¹ — средние значения для ν_{as} и ν_s раствора нитрометана в CCl₄ 46, 78, 84, 93.

^б Область сильного поглощения растворителя.

^в Авторы предполагают, что имеет место расщепление ν_s и приводят значения двух полос (см. выше). Мы взяли одну более длинноволновую компоненту.

^г В качестве ν_{as} , средн. и ν_s , средн. взяты соответствующие значения ν_{as} и ν_s веществ в растворе CCl₄.

^д В качестве ν_{as} , средн. и ν_s , средн. взяты соответствующие величины для раствора тетранитрометана в CHCl₃.

жидкости) и при переходе от газообразного состояния к растворам, причем это влияние сходит на нет с накоплением нитрогрупп при одном и том же атоме углерода. В то же время, это влияние практически не сказывается на значениях ν_{as} и ν_s NO₂-группы в «неактивных» растворителях^{31*}. Величины ν_s несколько уменьшаются при переходе от жидкого состояния моонитросоединений к их растворам. В табл. 1 приведены примеры, иллюстрирующие влияние растворителя на частоты NO₂-группы.

Влияние растворителя на интегральную интенсивность полос поглощения нитрогруппы также практически отсутствует^{79, 84}. Интересно отметить, что в противоположность частотам, интенсивность антисимметричного валентного колебания (A_{as}) NO₂-группы в нитрометане, в газе и в растворе совпадает, в пределах точности эксперимента ($A_{as\text{ р.}}/A_{as\text{ газ}} = 1,04 \pm 0,06$ ⁸⁵).

* «Неактивными» растворителями называют растворители, которые не могут давать комплексов с изучаемыми соединениями.

ТАБЛИЦА 2

Влияние β -гидроксильных групп на полосы поглощения валентных колебаний NO_2 -группы в ряду алифатических нитросоединений

Соединение ^а	Раствори- тель (состоя- ние)	$\nu_{\text{ас}}$, см^{-1}	σ^* ^б	Уравнение ^в	$\nu_{\text{расч.}}$, см^{-1}	$\nu_{\text{ас}} - \nu_{\text{расч.}}$, см^{-1}	ν_s , см^{-1}	$\nu_s - \nu_s$ нитро- алкана, см^{-1} ^г
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	CHCl_3	1554 ²⁹	—0,100	(I)	1550	4	1366 ²⁹	—
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$	ж.	1555 ²⁸	0,20	(I)	1555	0	1370 ²⁸	—4
$\text{CH}_3\text{CHClNO}_2$	ж.	1571 ²⁴	0,95	(II)	1565	6	1355 ²⁴	—
$\text{HOCH}_2\text{CHClNO}_2$	ж.	1571 ³⁶	1,25	(II)	1570	1	1353 ³⁶	—2
$\text{CH}_3\text{CHBrNO}_2$	ж.	1567 ²⁴	0,90	(II)	1564	3	1354 ²⁴	—
$\text{HOCH}_2\text{CHBrNO}_2$	ж.	1566 ³⁶	1,20	(II)	1569	—3	1353 ³⁶	—4
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$	ж.	1553 ⁴⁵	—0,19	(II)	1547	—6	1357 ⁴⁵	—
$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{OH}$	CH_2Cl_2	1560 ⁴⁰	0,40	(II)	1556	4	1361 ⁴⁰	4
$(\text{CH}_3)_3\text{CNO}_2$	ж.	1538 ⁴⁵	—0,30	(III)	1535	3	1344 ⁴⁵	—
$\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)(\text{CH}_2\text{OH})_2$	CH_2Cl_2	1543 ⁴⁰	0,30	(III)	1547	—4	1347 ⁴⁰	3
$(\text{HOCH}_2)_3\text{CNO}_2$	Ваз. масло	1555 ³⁹	0,60	(III)	1553	2	д	—
$(\text{HOCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2)_2$ — $-\text{NH}_2\text{Cl}$	Ваз. масло	1563 ¹⁰⁰	0,89	(III)	1559	4	1342 ¹⁰⁰	2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_3$	ж.	1575 ³⁴	1,53	(V)	1572	3	1330 ³⁴	—
$\text{HOCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_3$	CH_2Cl_2	1577 ³⁹	1,83	(V)	1576	1	1326 ³⁹	—4
$\text{HOCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	CH_2Cl_2	1580 ⁴⁰	2,13	(V)	1581	—1	1328 ⁴⁰	—2

^а Нитроалканы приведены для сравнения.

^б Необходимые значения σ^* взяты в основном из работы ¹⁰⁹. Величина σ^* нитрогруппы взята из работы ¹¹⁰, а $\sigma^*_{\text{RNH}_2\text{CH}_2}$ вычислена на основании значений σ_I ¹¹¹.

^в Соответствующие уравнения, по которому вели расчет см. табл. 3.

^г В этой графе представлена разность между ν_s данного нитроспирта и ν_s соответствующего нитроалкана.

^д Мы не приводим значения ν_s , поскольку в работах наблюдается существенный разброс в их значениях ^{97—98}.

Очень тесно с вопросами влияния растворителя на положение частот колебаний нитросоединений связано изучение внутримолекулярной * и межмолекулярной водородной связи нитроспиртов и нитроаминосоединений, а также межмолекулярной водородной связи между различными донорами протонов и нитросоединениями.

Урбанский ^{97—100} предположил, что, нитроспирты и нитроаминосоединения образуют шестичленные кольца за счет взаимодействия между нитро- и окси- или аминогруппами. В качестве подтверждения этой гипотезы автор приводит смещение валентных колебаний NO_2 -группы к более низким частотам при введении метилольной или аминогруппы. Этот эффект усиливается при введении двух или трех гидроксильных групп. Более поздние исследователи полагали, что подобное влияние ^{31, 36, 39, 40, 78, 84}, если и имеется, то мало и не может быть, как правило **, зафиксиро-

* Обзор по использованию ИК-метода для определения внутримолекулярной водородной связи в органических соединениях сделан в работе Тичи ⁹⁶. Однако Тичи уделяет мало внимания вопросу образования водородных связей в ряду нитросоединений.

** Исключением являются две работы ^{93, 101}. Унгнейд и соавторы ⁹³ нашли смещение $\nu_{\text{ас}}$ NO_2 -группы нитрометана на 15 см^{-1} в растворах *n*-бутиламина. Этот эффект значительно ослабевал при переходе к растворам нитрометана в *n*-гексиламине и вовсе отсутствовал в растворах нитрометана во вторичных или третичных алкиламинах. Авторы второй работы ¹⁰¹ наблюдали неизменное положение $\nu_{\text{ас}}$ NO_2 -группы при переходе от нитроаминосоединений к их хлористоводородным солям и в то же время смещение частот ν_s . Это смещение было приписано образованию внутримолекулярной водородной связи.

ровано по положению ν_{as} и ν_s NO_2 -группы. Поэтому при изучении водородных связей в ряду нитросоединений методом ИК-спектроскопии следили за изменением положения, формы, интенсивности и полуширины полосы поглощения АН валентных колебаний^{39, 40, 78, 102–108} (где АН-соединение — донор протонов). Проведенные исследования показывают, что нитрогруппа является слабым акцептором атомов водорода^{40, 78, 102–103, 105, 107}.

Флет на основании данных ИК-спектров полагал¹⁰⁴, что 2-нитроэтанол имеет лишь межмолекулярные водородные связи, тогда, как Круджер и Мети¹⁰³ считают, что в 2-нитроспиртах имеет место внутримолекулярная водородная связь между ОН и NO_2 -группами, ведущая к стабилизации *гош*-формы по сравнению с *транс*-формой.

Кун и соавторы¹⁰⁸ нашли, что 2-нитроэтанол существует как в *транс*-, так и в *гош*-формах в газообразном состоянии и в растворе CCl_4 . В жидком состоянии он ассоциирован за счет межмолекулярных водородных связей. Следует отметить, правда, что многие отнесения авторы работ^{103, 108} не обосновывают фактическими данными, а делают в предположительной форме. Что касается наблюдений Урбанского^{97–100}, то на наш взгляд, изменение частот валентных колебаний NO_2 -группы связаны с индукционным и пространственным³¹ эффектами (см. ниже, раздел VI). Количественные данные приведены в табл. 2.

Этот вывод подтверждается еще и тем фактом, что полоса поглощения ν_{as} NO_2 -группы в нитрометане практически идентична в метаноле и в CCl_4 ⁷⁸, несмотря на то, что CCl_4 является «неактивным» растворителем, а с метанолом нитрометан имеет межмолекулярные водородные связи. Иными словами, независимо от наличия или отсутствия водородных связей частота ν_{as} NO_2 -группы не изменяется, если остаются постоянными индукционный и пространственный эффекты нитросоединения.

β -Нитроспирты способны частично ассоциировать в растворителях типа CCl_4 ¹⁰⁵ или образовывать межмолекулярные стабильные комплексы с пиридином^{39, 106}. Константы ассоциации комплексов возрастают во всех случаях с увеличением числа β -нитрогрупп^{39, 105–106}.

В заключение этого раздела отметим, что имеется ряд работ, авторы которых использовали нитрометан как растворитель. В качестве второго компонента — донора протонов — изучали воду^{112–114} или фенол^{115, 116} и его производные¹¹⁶. Кроме того, нитрометан был исследован как растворитель при изучении интегральной интенсивности полосы $\text{C}\equiv\text{N}$ валентного колебания (A_{CN}) в бензонитрилах и рассмотрении зависимости A_{CN} от σ -Гамметта¹¹⁷, а также при изучении зависимости интегральной интенсивности и полуширины полосы хлороформа $\sim 760 \text{ см}^{-1}$ от природы растворителя¹¹⁸.

VI. СВЯЗЬ МЕЖДУ ПОЛОЖЕНИЕМ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ NO_2 -ГРУППЫ И СТРОЕНИЕМ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Связь между положением полос симметричного и антисимметричного валентного колебания NO_2 -группы искали в ряде работ^{28, 90, 95, 119, 120}. В работах^{28, 95, 119, 120} авторы наблюдали линейную зависимость ν_{as} от ν_s , хотя в случае ароматических нитросоединений^{28, 95, 120} имеются два рода прямых: для электроотрицательных и для электроположительных заместителей. Лишь Флет⁹⁰ отмечает, что такой зависимости не наблюдается. Иогансен и Литовченко⁹¹ считают, что «валентные частоты нитрогруппы плохо коррелируются со строением молекулярного остатка, если

ТАБЛИЦА 3

Зависимость частоты антисимметричного валентного колебания NO_2 -группы (ν_{as}) от индукционного эффекта заместителя σ^* ³¹. $\nu_{as} = \nu_0 + \rho\sigma^*$

Реакционная серия ^a	ν_0 , см ⁻¹	ρ	Пределы		r^b	s^B	Количество соединений
			ν_{as} , см ⁻¹	σ^*			
(I) RCH_2NO_2 , где R — алкильный радикал, замещенный алкильный радикал или электроотрицательный заместитель	1552	16	1578 1546	1,05 —0,15	0,77	4,5	77
(II) $\text{R}'\text{R}''\text{CHNO}_2$, где R' и R'' — алкильный радикал, замещенный алкильный радикал, электроотрицательный заместитель (кроме NO_2 -группы) или любая комбинация их	1550	16	1590 1548	2,15 —0,26	0,85	6,9	74
(III) $\text{R}'\text{R}''\text{R}'''\text{CNO}_2$, где R'R'' и R''' — алкильный радикал, замещенный алкильный радикал, электроотрицательный заместитель (кроме NO_2 -группы) или любая комбинация их	1541	20	1610 1534	3,15 —0,37	0,96	6,2	42
(IV) $\text{RC}(\text{NO}_2)_2\text{H}$, где R — алкильный радикал, замещенный алкильный радикал или любая электроотрицательная группа	1556	13	1608 1570	3,46 1,60	0,85	4,5	24
(V) $\text{R}'\text{R}''\text{C}(\text{NO}_2)_2$, где R' и R'' — алкильный радикал, замещенный алкильный радикал, любая электроотрицательная группа или комбинация их	1547	16	1630 1572	5,19 1,53	0,96	3,9	42

^a Использованы всевозможные нитросоединения, содержащие любые заместители, кроме атомов фтора в α -положении. α -Фторнитросоединения попадают в соответствующую реакционную серию, где вместо атома (атомов) фтора имеется атом (атомы) водорода ³¹.

^b r — коэффициент корреляции.

^B s — стандартное отклонение.

рассматривать их порознь и охватывать все нитросоединения». Поэтому они предлагают коррелировать

$$\nu_{\text{средн.}} = \frac{\nu_{as} + \nu_s}{2} \text{ от } \Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s.$$

При этом, как считают Иогансен и Литовченко ⁹¹, нитросоединения разобьются по классам, хотя и нет никакой закономерности между $\nu_{\text{средн.}}$ и $\Delta\nu$ (обсуждение величин $\nu_{\text{средн.}}$ и $\Delta\nu$ см. ниже).

Далее, были сделаны попытки нахождения корреляции между ν_{as} NO_2 -группы и эффективной электроотрицательностью (χ) α -углеродного атома ^{35, 121}. В этих работах показано наличие линейной связи между ν_{as} и χ . И, наконец, имеется серия работ ^{28, 31, 72, 119–120, 122–126}, в которых авторы искали связь между ν_{as} NO_2 -группы и величинами σ Тафта и Гамметта.

Теоретическое рассмотрение связи между значениями σ и сдвигом полос поглощения провели Кемпбел и Гилоу ¹²⁷. Они нашли следующую за-

зависимость:

$$\Delta\nu \frac{hC}{2,3 RT} = -\rho \cdot \sigma - \frac{\Delta(\Delta S)}{2,3 R} \quad (1)$$

где $\Delta\nu$ — сдвиг полос поглощения; h — постоянная Планка, C — скорость света; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура, ρ — константа; σ — индукционная константа заместителя; $\Delta(\Delta S)$ — измерение изменения энтропии.

Из приведенной формулы (1) следует ожидать линейной связи между величинами σ и сдвигом полос поглощения, выраженными в см^{-1} , при условии постоянства члена $\Delta(\Delta S)$. Это условие выполняется, если исключено влияние растворителя или это влияние остается постоянным для данной реакционной серии. Вторым немаловажным условием является обоснованный выбор реакционных серий.

Оба этих условия соблюдались в работах ^{28, 31, 72, 119–120, 122–126}, и авторы наблюдали линейную связь между ν_{as} и σ — значениями Тафта и Гамметта. В качестве примера мы позаимствовали табл. 3 из работы ³¹, в которой для нахождения связей между ν_{as} и σ^* — значениями использовано большое число нитросоединений.

На основании данных, приведенных в табл. 3, и анализа влияния сопряжения на ν_{as} NO_2 -группы Словецкий ³¹ приходит к выводу, что в ряду нитросоединений на положение антисимметричного валентного колебания NO_2 -группы оказывают влияние индукционный и пространственный эффекты, а также эффект сопряжения. Влияние пространственного эффекта сказывается лишь при переходе от нитросоединений, имеющих один или два α -водородных атома, к соединениям, их не имеющим. О влиянии индукционного эффекта см. выше. Что касается влияния эффекта сопряжения, то в простейших случаях этот эффект — аддитивен. Влияние α -атомов фтора проявляется лишь в индукционном эффекте. Стерического эффекта или другого специфического влияния на основании экспериментального материала ^{17–18, 128–138} наблюдать не удается.

Анализ влияния различных факторов на положение симметричного валентного колебания NO_2 -группы в ряду алифатических нитросоединений привел Словецкого ³¹ к заключению, что основным фактором, влияющим на положение ν_s NO_2 -группы, является пространственный эффект. Сдвиг частот ν_s за счет пространственных эффектов различных заместителей — аддитивен, причем зависит от объема заместителя и не зависит от его электроноакцепторных для электронодонорных свойств. Индукционный эффект и фактор сопряжения практически не сказываются на положении ν_s NO_2 -группы.

Таким образом, положение полос поглощения валентных колебаний NO_2 -группы (ν_{as} и ν_s) зависит в различной степени от пространственного эффекта, индукционного эффекта и сопряжения. Отсюда ясно, что значения $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$ ^{34, 91} и $\nu_{\text{средн.}} = \frac{\nu_{as} + \nu_s}{2}$ довольно случайные

величины, и потому неудивительно, что авторы ⁹¹ не нашли никакой связи между $\Delta\nu$ и $\nu_{\text{средн.}}$, а относительно зависимости между ν_{as} и ν_s существуют противоположные мнения (ср. работы ^{28, 95, 119–120} и работу ⁹⁰).

VII. ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ АНИОНОВ МОНО- И ПОЛИНИТРОСОЕДИНЕНИЙ*

1. Анионы моонитросоединений

Впервые ИК-спектр натриевой соли 1-нитропропана снят Матье и Масиньоном ⁵. Сравнение ИК- и КР-спектров 1-нитропропана и его на-

* Полинитросоединениями мы называем соединения, которые имеют не менее двух нитрогрупп у одного атома углерода.

ТАБЛИЦА 4

Отнесения валентных колебаний $C=NO_2^-$ -группировки в солях мононитросоединений ($см^{-1}$)

Соединение	Растворитель (состояние)	$C=N$ -связь	$N-O$ в NO_2^- -группе		Ссылка на литературу
			антисимм. (as)	симм. (s)	
Натриевая соль 1-нитропропана	ваз. масло	1586	a	a	5
		1650	a	a	144
		1599			
		1600	1289	1170	145
Натриевая соль нитрометана	эмульсия в CCl_4	1618	1277 } 1261 }	1031 } 1016 }	139
	ваз. масло	1582	1272 } 1261 }	983	140
	ваз. масло	б	1580	1278 } 1263 }	141
		1587	1272	1174	145
Натриевая соль тридегтерийнитрометана	ваз. масло	1553	1233 } 1217 }	899	
Натриевая соль 2-нитропропана	этанол	1604	a	a	143
	ваз. масло	1608	1176 } 1166 }	944	139
		1605	1295	1168	145
Натриевые соли первичных мононитроалканов	ваз. масло	1665—1635	a	a	144
		и 1609—1589			
		1603—1587	1316—1272	1175—1555	145
Калиевые соли мононитросоединений	ваз. масло	a	1253—1205	1156—1124	145
		1663—1592	a	a	146
Натриевая соль нитроциклопентадиена	ваз. масло	1548	1368	1192 } 1175 }	147
Натриевая соль 1-фенил-2-нитроэтилового спирта	ваз. масло	1560	в	в	148

^a Отнесенный к этим колебаниям авторы не дают.^б Авторы отрицают наличие в соли двойной связи.^в В работе приведен ряд полос поглощения: 1330, 1270, 1139, 1117, 988 и 955 $см^{-1}$, которые, по мнению авторов, относятся к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям NO_2^- -группы.

триевой соли позволило авторам отнести сильную полосу 1586 $см^{-1}$ к $C=N$ -связи. Кроме того, Матье и Масиньон отметили, что при переходе от 1-нитропропана к его соли исчезают характеристические частоты нитрогруппы, а также ординарной $C-N$ -связи.

Полное отнесение полос поглощения в ИК-спектрах солей нитрометана¹³⁹⁻¹⁴¹ и 2-нитропропана¹³⁹ сделано совсем недавно. На основании спектральных данных Джонатан¹³⁹ приходит к выводу, что анионы имеют плоское строение, а порядок связи $C-N$ близок к двум: $[CH_2=NO_2]^-Na^+$ и $[(CH_3)_2C=NO_2]^-Na^+$. Такое строение подтверждается всеми

спектральными данными и расчетом по методу молекулярных орбит. Брукес и Джонатан¹⁴⁰ использовали натриевую соль тридейтеронитрометана и уточнили отнесения ν_s , NO_2^- -заряженной нитрогруппы в ИК-спектре натриевой соли нитрометана. В противоположность мнению Джонатана и Брукеса^{139, 140}, Ярвуд и Орвил-Томас¹⁴¹ считают, что в натриевой соли нитрометана $\text{C}-\text{N}$ -связь близка к ординарной и анион не имеет плоского строения. К такой ошибочной*, на наш взгляд, точке зрения авторы¹⁴¹ приходят из-за необоснованного утверждения, что положение $\text{C}-\text{N}$ валентных колебаний зависит лишь от типа гибридизации. Все остальные исследователи¹⁴³⁻¹⁴⁸ находили в ИК-спектрах солей моонитросоединений полосы, отвечающие $\text{C}=\text{N}$ двойной связи. Более того, Бучковский и Урбанский¹⁴⁴ в солях первичных нитропарафинов нашли даже две полосы (~ 1660 и 1600 см^{-1}), соответствующие $\text{C}=\text{N}$ валентным колебаниям, на основании чего они высказывали гипотезу, что соли могут существовать в двух изомерных *цис*- и *транс*-формах. Однако такая точка зрения не согласуется с экспериментальными данными** [положение полос поглощения $\text{C}=\text{N}$ -связи в *цис-транс*-изомерах различается $\sim 15 \text{ см}^{-1}$ (см., например,¹⁴⁹), а не на 60 см^{-1}]. Кроме того, следует учитывать гигроскопичность солей моонитросоединений*** и возможность появления полосы поглощения $\sim 1660 \text{ см}^{-1}$ за счет связанной или абсорбированной воды¹⁵⁰.

Авторы¹⁴⁴ не оговаривают условия приготовления образцов для съемки ИК-спектров. Фойер и соавторы¹⁴⁵ сделали отнесения валентных колебаний NO_2^- -заряженной нитрогруппы в солях нитроалканов, α -нитрокетонах и α -нитронитрилах, а Кербер и Чик¹⁴⁷ — в соли нитроциклопентадиена. В табл. 4 приведены отнесения в солях моонитросоединений, сделанные различными авторами.

2. Анионы полинитросоединений

В ИК-спектре калиевой соли динитроэтана Браун²⁸ отнес две полосы поглощения к валентным колебаниям заряженной динитрометильной группировки ($\nu_{as}=1242$ и $\nu_s=1151 \text{ см}^{-1}$). Более поздние исследователи^{37, 49, 53, 151-153} отмечают, что при переходе от полинитросоединений к их солям в ИК-спектрах исчезают полосы, характерные для валентных колебаний NO_2 -группы (см. выше), и появляется ряд новых полос поглощения ~ 1480 , ~ 1200 и 1120 см^{-1} . Появление этих полос авторы приписывают колебаниям динитрометильного аниона^{37, 49, 53, 151-153} и аниона тринитрометана¹⁵¹⁻¹⁵³, не делая никаких отнесений. Каплан¹⁵⁴ сделал эмпирические отнесения для солей полинитросоединений по аналогии с ковалентной нитрогруппой. Полоса $1269 \pm 9 \text{ см}^{-1}$ им отнесена к антисимметричным валентным колебаниям $\text{N}-\text{O}$, а полоса $1173 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ — к симметричным. Более обоснованные отнесения к колебаниям динитрометильного аниона с привлечением спектра калиевой

* Плоское строение аниона нитрометана и присутствие $\text{C}=\text{N}$ двойной связи (наличие винильных атомов водорода) подтверждается данными другого независимого метода — ЯМР-спектроскопии¹⁴².

** Наличие *цис-транс*-изомерии солей моонитроалканов в растворах не подтверждается данными ЯМР-спектроскопии¹⁴².

*** Джонатан¹³⁹ подчеркивает, что изученные им соли гигроскопичны и потому ИК-спектры натриевой соли нитрометана существенно различаются для образцов, приготовленных с использованием осушительной камеры и без нее.

соли дейтеродинитрометана сделаны Камлетом и соавторами¹⁵⁵ и Липпинктом и соавторами¹⁵⁶. Авторы работы¹⁵⁶, кроме того, привлекают данные по КР-спектрам аниона динитрометана и его дейтерированного аналога. Сравнение отнесений^{28, 154–159} показывает, что они совпадают не полностью. Несколько особо в этом ряду стоит работа Сингха¹⁵⁷, отнесения в которой не совпадают с отнесениями полос поглощения в спектре калиевой соли динитрометана, предлагаемыми другими авторами^{155–156}. Словецкий и соавторы¹⁵⁸ на основании данных по интенсивностям полос в ИК-спектрах приходят к заключению, что приведенные выше полосы поглощения обусловлены динитрометильной и тринитрометильной группировками и могут быть классифицированы как групповые полосы поглощения соответствующих анионов. Однако накопленный к настоящему времени материал не позволяет сделать полное отнесение в колебательных спектрах анионов полинитросоединений. Авторы работы¹⁵⁹ на основании проведенного расчета пришли к выводу, что почти все частоты полинитрокарбанионов нехарактеристичны и в каждом колебании участвует от 2 до 5 углов и связей. Правда, следует отметить, что в расчет¹⁵⁹ заложены силовые постоянные, а в некоторых случаях длины связей и углы неионизированных нитроалканов. Это снижает, по-видимому, достоверность полученных результатов. Высказанное мнение¹⁵⁸ о характеристичности групповых полос поглощения анионов *гем*-динитросоединений и тринитрометана подтверждается данными работ^{37, 154, 159, 160}; даже наличие сопряжения практически не сказывается на положении этих полос*.

Влияние растворителя на ИК-спектры анионов *гем*-динитроалканов и тринитрометана изучалось в работах^{162–164} **. Были измерены интегральные и пиковые интенсивности, а также определены полуширины и точное положение групповых полос поглощения тринитрометильного, динитрометильного и *гем*-динитроэтильного анионов как в кристаллическом состоянии (прессовка KBr), так и в протонных и апротонных растворителях.

Проведенное исследование показало, что для одного и того же аниона влияние растворителя, возможное образование ионных пар и природа катиона не влияют на величину интегральной интенсивности и форму полос. От природы катиона не зависит также положение полос поглощения в растворах. Изменение же агрегатного состояния — переход от кристаллической соли к ее растворам — и смена растворителей влияет на положение групповых полос поглощения, причем влияние это различно для разных полос. Характер сдвига частот в зависимости от природы растворителя привел авторов^{162, 163} к заключению, что этот сдвиг обусловлен специфической сольватацией полинитрокарбанионов.

Итак, кратко резюмируя имеющиеся данные можно сказать, что в солях моонитросоединений довольно убедительно показано наличие $C=N$ -связи и сделаны надежные отнесения частот CNO_2^- -группировки. В солях же полинитросоединений надежно отнесены лишь групповые частоты. Отнесения в анионах даже одних и тех же полинитросоединений противоречивы и требуют проведения дальнейшего исследования.

* Сопряжение в калиевой соли бромдинитрометана подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа¹⁶¹.

** Шохор и соавторы¹⁶⁴ не приводят экспериментальных данных, а лишь упоминают, что ИК-спектры растворов щелочных солей тринитрометана обнаруживают близкое сходство независимо от природы катиона и растворителя.

VIII. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

1. Аналитическое применение

Рассмотрение ИК-спектров нитросоединений и их солей позволяет установить, что основные различия в спектрах, пригодные для аналитических целей, обнаруживаются в области валентных колебаний нитрогруппы и групповых полос поглощения нитрокарбанионов. Эти различия состоят в определенной закономерности положения полос поглощения и их интенсивности в зависимости от строения соединений.

Так, первичные и вторичные нитроалканы можно отличить от третичных по полосам поглощения антисимметричного и симметричного валентных колебаний NO_2 -группы, а первичные от вторичных — по полосе поглощения симметричного валентного колебания NO_2 -группы^{28, 34, 45}.

Детальное рассмотрение литературных данных^{165–189} подтверждает этот вывод, причем в эту группу веществ попадают и соединения, имеющие функциональные заместители, достаточно далеко удаленные от нитрогруппы. (Во всяком случае настолько, чтобы не сказывался индукционный эффект³¹.) Накопление нитрогрупп при одном атоме углерода приводит к смещению антисимметричных и симметричных колебаний NO_2 -группы к более высоким и более низким частотам, соответственно³⁴, что также может быть использовано в аналитических целях^{27, 28, 34, 59, 182–183, 190–194}. Кроме того, весьма интересен тот факт, что разность частот антисимметричного и симметричного валентных колебаний NO_2 -группы ($\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$) является также характерной^{34, 91}. Для мононитроалканов она равна $\sim 180 \text{ см}^{-1}$, для гем-динитроалканов $\sim 250 \text{ см}^{-1}$ и для 1,1,1-тринитроалканов $\sim 300 \text{ см}^{-1}$. Следовательно, эта разность также может быть использована для отличия моно-, ди- и тринитросоединений. Однако разность перестает быть характерной, если мы переходим к нитросоединениям, имеющим в α -положении атом галоида или другие функциональные группы. В этом случае для целей анализа значительно большую помощь может оказать зависимость положения полос валентных колебаний от строения нитросоединений (см. раздел VI, стр. 746), в частности, зависимость между ν_{as} и σ^* -значениями³¹. В качестве примера в табл. 5 приведены несколько расчетов значений ν_{as} (на основании уравнений табл. 3, см. выше) и ν_s . Подробнее об этом см. работу Словецкого³¹.

Вторым обстоятельством весьма важным для целей идентификации нитросоединений является малое влияние строения на интегральную интенсивность антисимметричного валентного колебания NO_2 -группы^{79, 91}. Это наблюдение может быть успешно использовано для определения числа нитрогрупп в соединениях неизвестного строения⁹¹.

Иногда нет необходимости измерять интегральную интенсивность полосы, а достаточно сравнить относительные интенсивности, например, ν_{as} и ν_s NO_2 -группы⁹¹, или ν_{as} двух различных групп¹⁸³. Напротив, интенсивность полосы ν_s NO_2 -группы существенно зависит от сопряжения^{29, 83, 91}. Этот факт также полезен для установления строения нитросоединений. Кроме того, метод ИК-спектроскопии может быть рекомендован для определения количественного состава смесей нитрометана с его простейшими гомологами и аналогами — нитроэтаном, 1-нитропропаном и 2-нитропропаном²¹⁹.

Переход от нитросоединений к их анионам сопровождается исчезновением полос поглощения, характерных для нитрогруппы, и появлением ряда полос, присущих анионам (см. стр. 748). Следует подчеркнуть, что спектр полинитрокарбанионов достаточно характерен как по общему виду,

ТАБЛИЦА 5

Расчет положения полос поглощения ν_{as} и ν_s NO_2 -группы^a

Соединение	Состояние (растворит.)	ν_{as} , см^{-1}	σ^*	Уравн. (табл. 3)	ν_{as} , расч., см^{-1}	$\nu_{as} - \nu_{расч.}$, см^{-1}	ν_s , см^{-1}	ν_s , расч., см^{-1}
$\text{CH}_3\text{FCH}_2\text{NO}_2$	ж?	1557 ¹⁹⁵	0,40	(I)	1558	—1	1370 ¹⁹⁵	1370
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCH}(\text{NO}_2)\text{COOC}_2\text{H}_5$	CCl_4	1565 ¹⁹⁶	1,04	(II)	1567	—2	1356 ¹⁹⁶	1359
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{ONO}_2$	ж.	1550 ¹⁹⁷	0,28	(III)	1547	3	1349 ¹⁹⁷	1346
$\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_2$	ж.	1563 ¹⁹⁸	0,86	(III)	1558	5	1350 ¹⁹⁸	1346
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C})_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{OH}$	ж.	1572 ¹⁹⁹	1,82	(III)	1577	—5	—	—
$\text{H}(\text{NO}_2)_2\text{CCOOC}_2\text{H}_5$	ж?	1588 ²⁰⁰	2,54	(IV)	1589	—1	—	—
$\text{NC}(\text{NO}_2)_2\text{CCOOC}_2\text{H}_5$	ж?	1610 ²⁰⁰	3,84	(V)	1608	2	—	—

^a Экспериментальные данные по положению частот валентных колебаний NO_2 -группы можно найти в работах 201—218, а также в ранее цитированных статьях.

^b Значения σ^* взяты из работы Пальма¹⁰⁹, а значения σ^* нитро- и нитратной группы — из работы Словецкого и Файнзильберга¹¹⁰. Некоторые из величин σ^* можно вычислить из значений σ_1 , приведенных в работе Чартона¹¹¹.

так и по значениям интенсивностей¹⁶². Величины интегральных интенсивностей наиболее сильных полос достигают $(5-6) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л}^{162}$ (практическая система единиц⁸¹⁻⁸²). Иными словами, на основании присутствия групповых полос поглощения и измерения их интенсивности можно достаточно надежно идентифицировать наличие аниона.

В заключение отметим, что в свободном виде и в виде аниона динитротетилная группа в ароматическом и гетероциклическом рядах имеет те же спектральные характеристики, как и в алифатическом ряду.

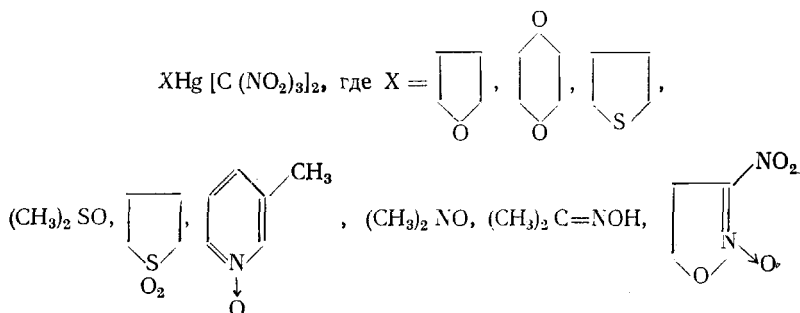
Ниже мы на нескольких примерах обсудим применение методов ИК-спектроскопии для установления строения и выяснения характера химических превращений нитросоединений и их солей.

2. Строение ртутных «солей» тринитрометана и фтординитрометана

Для изучения строения, так называемых, ртутных солей тринитрометана и фтординитрометана был привлечен метод ИК-спектроскопии^{163, 220}. Полученные спектральные данные подтвердили, что в кристаллическом состоянии обе соли представляют собой истинные металлоорганические соединения: в спектре имеются полосы поглощения 1598, 1312 и 798 см^{-1} ^{163, 220}, отвечающие тринитрометильной группе, и 1580, 1315 и 835 см^{-1} ¹⁶³, отвечающие фтординитрометильной группе, и отсутствуют полосы, характерные для соответствующего полинитрокарбаниона или ковалентно построенной аци-формы. На примере *бис*-(тринитрометил)ртути показано, что в ИК-спектрах водных и диметилформамидных растворов появляются полосы, отвечающие тринитрометильному аниону, причем количество ионизированной формы уменьшается с увеличением концентрации *бис*-(тринитрометил)-ртути и может практически полностью исчезнуть при добавлении достаточного количества одноименного катиона — Hg^{2+} (нитрата ртути)¹⁶³. На основании этих данных авторы^{163, 220} приходят к выводу, что, так называемые, ртутные соли тринитрометана и фтординитрометана в кристаллическом состоянии — истинные металлоорганические соединения, которые под действием ионизирующих растворов (протонных и апротонных) способны диссоциировать непосредственно на ионы без образования аци-формы.

3. О комплексообразующей способности бис-(тринитрометил)-ртуты

Химическим путем были выделены комплексы состава



Изучение ИК-спектров полученных комплексов показало наличие в них частот, характерных для тринитрометильной группы: 1600 ± 5 , 1300 ± 5 и 800 см^{-1} ²²¹.

4. Строение серебряных солей полинитроалканов

С привлечением метода ИК-спектроскопии изучено строение серебряных солей тринитрометана ^{164, 222}, динитроацетонитрила ^{222, 223}, динитрометана ²²² и *гем*-динитроэтана ²²². Сравнение ИК-спектров серебряных солей со спектрами ртутной и щелочных солей соответствующих полинитросоединений в кристаллическом состоянии показало, что серебряные соли построены ионно, являясь аналогами щелочных солей и отличаются от ртутных производных — истинных металлоорганических соединений. Совсем другая картина наблюдается в растворах.

Словецкий и соавторы ^{222, 223} наблюдали в водных растворах серебряных солей полинитросоединений равновесие между истинным металлоорганическим соединением и ионной формой соли. К такому заключению авторы ^{222, 223} пришли на основании факта появления полос поглощения (в областях $1610\text{—}1580$ и $1330\text{—}1300 \text{ см}^{-1}$) ковалентно построенных тринитро- и динитрометильных групп при добавлении в раствор одноименного катиона Ag^+ (AgClO_4) или при снятии спектров концентрированных растворов (например, 20 M водного раствора серебряной соли тринитрометана). При этом никаких других промежуточных форм, типа аци-формы, судя по данным ИК-спектров, не образуется.

Шохор и сотрудники ¹⁶⁴ изучали серебряную соль тринитрометана в воде и различных неводных растворителях. Они нашли, что в воде соль имеет ионное строение. Однако по мере уменьшения диэлектрической постоянной растворителя происходит изменение конфигурации тринитрометильного аниона, а в бензольном и диоксановом растворах появляется полоса ковалентно построенной серебряной соли (1615 см^{-1}). Появление ковалентной формы согласуется с экспериментальными данными ²²², а изменение конфигурации аниона — противоречит им. Так, к аналогичному эффекту, наблюдаемому в работе ¹⁶⁴, — уменьшению интенсивности полосы 1490 см^{-1} и увеличению интенсивности полосы $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ — приводит наличие равновесия между ионной формой соли и металлоорганическим соединением ²²², причем диэлектрическая постоянная раствора в работе ²²² при этом не уменьшается. Не совсем ясно, почему авторы ¹⁶⁴ находят сдвиг полосы в области $1540\text{—}1560 \text{ см}^{-1}$. Возможно, это может

быть связано с сильным поглощением в этой области растворителя. К сожалению, Шохор и соавторы¹⁶¹ не приводят данных по толщинам кювет и поэтому трудно оценить корректность полученных данных.

5. О строении солей полинитросоединений с органическими катионами. Внутренние соли

На основании данных ИК-спектров в литературе неоднократно^{37, 224–226} высказывались суждения о строении солей полинитросоединений с органическими катионами.

Словецкий и соавторы²²⁴ исследовали соли тринитрометана с основаниями ряда 4-амино-1, 2, 4-триазола. Изучение ИК-спектров показало, что соли в кристаллическом состоянии построены ионно. Тринитрометан в этих солях находится в виде аниона. Такое строение подтверждается наличием в спектрах солей полос поглощения, характерных для тринитрометильного аниона (~ 1520 , ~ 1280 и ~ 1180 см^{-1}) и отсутствием полос поглощения, характерных для валентных колебаний NO_2 -группы в тринитрометильной группировке (~ 1600 и ~ 1300 см^{-1}). Далее, на основании данных ИК-спектров солей был сделан вывод о взаимодействии подвижного атома тринитрометана с двумя молекулами 4-амино-1, 2, 4-триазолов с образованием так называемых «ионогенных структур»*. Рассмотрение области валентных колебаний NH_2 -группы показало, что переход от свободных 4-амино-1,2,4-триазолов к их тринитрометильным солям сопровождается смещением валентных колебаний N—H в сторону больших частот, тогда как протонизация аминогруппы должна была бы приводить к понижению. Другими словами, этот факт свидетельствует в пользу того, что аминогруппа в солеобразовании участия не принимает. Это является еще одним подтверждением, по мнению авторов²²⁴, вывода о взаимодействии протона в кристаллических солях 4-амино-1, 2, 4-триазола лишь с триазольным кольцом.

Гловяк²²⁵ изучал методом ИК-спектроскопии структуру фенилдиазониевой «соли» тринитрометана. На основании полученных данных он пришел к выводу об ионном строении изучаемой соли. На наш взгляд, такой вывод не вытекает из данных, приведенных этим автором²²⁵. Дело в том, что Гловяк наблюдал в ИК-спектре фенилдиазониевой «соли» тринитрометана полосы поглощения 1629, 1374 и 1294 см^{-1} , близкие к полосам поглощения в хлортринитрометане — 1623, 1372 и 1294 см^{-1} и значительно отличающиеся от полос поглощения в калиевой соли тринитрометана — 1529, 1418, 1302 и 1263 см^{-1} . Ход его рассуждений заключается в том, что атом хлора в хлортринитрометане имеет заметно положительный характер, в то время как тринитрометильная группа — отрицательный. Аналогичная картина, по мнению автора²²⁵, имеет место и в тринитрометилфенилдиазонии. Можно согласиться с первым утверждением Гловяка²²⁵, что спектры хлортринитрометана и тринитрометилфенилдиазония весьма схожи. Однако из этого следует, наверно, противоположный вывод: поскольку хлортринитрометан — ковалентное соединение**, то и фенилдиазониевая «соль» тринитрометана тоже ковалентное соединение — тринитрометилазобензол. Этот вывод подтверждается сравнением спектра тринитрометилфенилдиазония со спектром калиевой соли тринитрометана, построенной заведомо ионно.

* До опубликования работы²²⁴ образование «ионогенной структуры» наблюдал Оттинг²²⁷ лишь для 1,2,4-триазолов, не замещенных в положении 4.

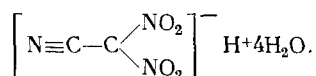
** Хлортринитрометан — ковалентное соединение, что подтверждается, данными различных методов, например, ИК-спектроскопии³⁵, метода дипольных моментов²²⁸ и т. д. Более того, из данных по измерению дипольных моментов найдено²²⁸, что момент связи C—Cl равен 0,23 D с отрицательным концом диполя на атоме хлора.

Достаточно надежные результаты на основании данных ИК-спектров получены при установлении строения внутренних солей 2-гуанидин-1,1-динитроэтана²²⁶ и 2-динитрометилпиридина³⁷ в кристаллическом состоянии. Зелдайн и Шехтер²²⁶ пришли к такому выводу на основании отсутствия полосы 1587 см^{-1} , характерной для динитрометильной группы. Словецкий и соавторы³⁷ об образовании внутренней соли 2-динитрометилпиридина судили по наличию полос поглощения, характерных для динитрометильного аниона (1500 сильная, 1235 очень сильная, широкая, 1130 сильная полоса, см^{-1}) и отсутствию полос поглощения в области 3000 см^{-1} и в областях 1575 и 1330 см^{-1} , характерных для валентных колебаний, соответственно C—N и N—O в динитрометильной группировке.

6. Строение тетрагидрата динитроацетонитрила и его производных

К методу ИК-спектроскопии прибегли Словецкий и соавторы^{72, 223}, когда им потребовалось подтвердить строение тетрагидрата динитроацетонитрила. Такое исследование имело принципиальное значение для вопроса таутомерии в ряду полинитросоединений.

Изучение ИК-спектров тетрагидрата динитроацетонитрила, его натриевой и серебряной солей, а также О-метилового эфира показало, что ИК-спектр тетрагидрата динитроацетонитрила оказался идентичным спектрам его солей и, напротив, отличался от спектра О-метилового эфира динитроацетонитрила. Этот эфир служил авторам^{72, 223} в качестве закрепленной модели соединения, характеризующегося теми же структурными элементами, которые должны были бы присутствовать в ковалентно построенной аци-форме: нитрогруппа в истинной форме, наличие $\text{C}=\text{N}$ -связи, отсутствие нитрогруппы в заряженном состоянии. На основании полученных данных авторы^{72, 223} пришли к заключению об ионном строении кристаллического тетрагидрата динитроацетонитрила



Еще одна возможность ионного строения кристаллического тетрагидрата динитроацетонитрила — внутренняя соль — противоречит данным ИК-спектров²²³.

7. Изучение строения солей 1,1-динитроалканов и тринитрометана

Впервые метод ИК-спектроскопии для изучения строения солей полинитросоединений был привлечен Словецким и соавторами^{151–152}. На основании изучения ИК-спектров большого числа солей (калиевых, натриевых, аммониевых и литиевых) гем-динитроалканов и тринитрометана было найдено^{151, 152}, что в ИК-спектрах анионов отсутствует полоса поглощения, характеризующая $\text{C}=\text{N}$ -связь, а также полосы поглощения, отвечающие NO_2 -группе в истинных нитросоединениях. На основании этих данных авторы^{151, 152} приходят к заключению, что в солях 1,1-динитроалканов и тринитрометана отсутствует $\text{C}=\text{N}$ -связь (в отличие от солей моонитроалканов^{5, 139–140, 143–148}) и нет незаряженных нитрогрупп, в отличие от истинной формы нитросоединений. Отсюда сделан вывод^{151, 152}, что спектральные данные подтверждают, что в солях полинитроалканов все нитрогруппы равноценны и в равной мере участвуют в образовании аниона. Кроме того, в работе¹⁵² найдено, что замена катиона (K^+ , Na^+ , NH_4^+) в кристаллических солях мало влияет на полосы погло-

щения аниона, а начиная с 1,1-динитропропана, вообще не происходит изменений в спектрах с разными катионами. В дальнейших работах было показано, что в солях динитрометильных производных ароматического и гетероциклического рядов³⁷ спектральные характеристики динитрометильного аниона такие же, как и в алифатическом ряду. Следовательно, в солях динитрометильных производных ароматического и гетероциклического рядов сохраняется равноценность нитрогрупп в образовании аниона. Равноценность нитрогрупп в анионе сохраняется в солях динитроацетонитрила^{72, 223}, а также при переходе к сольватированным анионам^{158, 163}, причем конфигурация анионов в кристаллической соли и в растворе практически не изменяется. Этот вывод подтверждают Мельников и соавторы²²⁹, которые на основании сравнения экспериментальных данных по ИК- и КР-спектрам солей динитрометильных производных считают, что конфигурация анионов в растворе мало отличается от конфигурации в кристалле. По мнению Липпинкота и соавторов¹⁵⁹, данные ИК- и КР-спектров калиевых солей динитрометана и его дейтерированного аналога позволяют утверждать, что анион динитрометана имеет плоскую структуру с равноценными нитрогруппами.

Строение аниона динитрометана с неравноценными нитрогруппами предполагается в работе Сингха¹⁵⁷. Однако для подтверждения такой структуры автору приходится прибегать к ряду довольно искусственных отнесений. Так, колебания NO_2 -группы 1360 и 1125 см^{-1} , вместо ~ 1550 и 1380 см^{-1} , частота $\text{C}=\text{N}$ -связи 1445 , вместо 1650 см^{-1} , как обычно и т. д. Искусственность отнесений и в некоторых случаях ошибочность в интерпретации спектра* заставляют сомневаться в правильности структуры, приписываемой аниону динитрометана.

Очень большой экспериментальный материал по ИК-спектрам солей полинитросоединений приведен в работе Камлета и сотр.¹⁵⁵ По их мнению, 1,1-динитрокарбанионы не обязательно должны иметь эквивалентные связи $\text{N}-\text{O}$. В частности, «катионный эффект» может приводить к неэквивалентности нитрогрупп и, как следствие этого, к уширению или расщеплению полос поглощения. Подчеркнем, что ни в одном из спектров 32 солей, исследованных в работе¹⁵⁵, не найдено полос поглощения, которые можно было бы отнести к ковалентно построенной нитрогруппе.

Неравноценность нитрогрупп за счет поворота их вокруг связи $\text{C}-\text{N}$ с увеличением порядка связей $\text{N}=\text{O}$ и соответствующее увеличение частот ν_{as} и ν_{s} до значений, приближающихся к частотам неионизированных алифатических моонитросоединений, полагают лишь Шохор с сотр.¹⁶⁴

К такому заключению авторы¹⁶⁴ приходят на основании появления в спектрах щелочных солей (от литиевой до цезиевой) тринитрометана и метилового эфира динитроуксусной кислоты полосы поглощения в области $1600-1500\text{ см}^{-1}$ и появление плеча в области $1320-1310\text{ см}^{-1}$ в случае солей тринитрометана. Однако в более поздних работах^{158, 163} показано, что появление в спектре аниона тринитрометана полосы в области 1550 см^{-1} обусловлено расщеплением полосы $\sim 1515\text{ см}^{-1}$. Никаких других полос поглощения, характерных для $\text{C}-\text{NO}_2$ -группировки в спектрах не наблюдается в том числе и в области симметричного валентного колебания NO_2 -группы. Кстати, равноценность нитрогрупп в анионах полинитросоединений в растворах подтверждается и данными метода ЯМР ^{14}N ²³⁰.

* Сингх¹⁵⁷ не обнаружил интенсивной полосы поглощения валентного колебания $\text{C}-\text{N}$ в анионе динитрометана¹⁵⁵⁻¹⁵⁶, объяснив этот факт так же, как и необычное отнесение, с точки зрения теории резонанса.

8. Еще некоторые случаи использования ИК-спектров для установления строения нитросоединений

По аналогии со строением аниона *гем*-динитросоединений можно было ожидать, что в полинитроимидазолах, например, в 4,5-динитроимидазоле, в образовании аниона будут участвовать обе нитрогруппы в равной мере. На основании данных ИК-спектров Епишина и соавторы²³¹ установили, что образование аниона нитроимидазолов идет всегда по одной нитрогруппе с превращением имидазольного кольца в изоимидазольное.

Метод ИК-спектроскопии привлекался также для установления структуры α -нитрокетонов^{144, 232}. Было показано, что ациклические α -нитрокетоны существуют в кето-форме в то время, как алициклические имеют склонность к енолизации (до 30%). Шляпочников и соавторы^{233, 234} на основании ИК- и КР-спектров пришли к заключению, что в галондпроизводных тринитрометана имеет место сопряжение связей NO и C—NaI.

С помощью ИК-спектроскопии Иванову и соавторам удалось показать, что продукт самоконденсации 1,1-динитроалканов имеет структуру эфира нитровой кислоты⁵⁶, а также полностью подтвердить строение О-этиловых эфиров динитрометана и тринитрометана³⁸.

На основании данных ИК-спектров Словецкий и соавторы³⁴ показали влияние нитрогрупп одной, двух и трех — на антисимметричное валентное колебание C—H в метильной группе. Оказалось, что это влияние прослеживается для моонитроалканов вплоть до 4-го атома углерода, для *гем*-динитроалканов — до 5-го, и для 1,1,1-тринитроалканов — до 6-го.

ТАБЛИЦА 6

Частоты, характерные для нитросоединений определенного строения *

Соединение	Частота, см ⁻¹		$\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$, см ⁻¹	Ссылки на литературу
R'CH ₂ NO ₂	1554 ± 6;	1382 ± 6	180	34
R'R''CHNO ₂	1550,5 ± 2,5	1360,5 ± 3,5		34
R'R''R'''CNO ₂	1538,5 ± 4,5	1348,5 ± 4,5		34
R'HC(NO ₂) ₂	1578,5 ± 3,5	1329 ± 2	~250	34
RC(NO ₂) ₃	1600 ± 3	1302,5 ± 4,5	~300	34
[R'RC(NO ₂) ₂] ⁻ Me ⁺	1253—1205	1156—1124	—	145
[RC(NO ₂) ₂] ⁻ Me ⁺	~1480, ~1210, ~1120		—	152
[C(NO ₂) ₃] ⁻ Me ⁺	~1520, ~1280, ~1180		—	152

* R', R'' и R''' — алкильный радикал, а R — водород или алкильный радикал. При наличии электроотрицательных заместителей частоты меняются согласно данным, приведенным в табл. 3 и на стр. 746. Me⁺ — катион.

Ейнберг²³⁵ использовал данные ИК-спектров для суждения о строении 5-динитрометилтетразола и его моно- и ди-солей. Если можно спорить относительно отнесения полос поглощения к колебаниям нитрогрупп в моно- и ди-солях, то вывод автора относительно более подвижного атома водорода в динитрометильной группе по сравнению с атомом водорода тетразольного кольца не подлежит сомнению.

Камлет и Каплан²³⁶ с помощью метода ИК-спектроскопии выяснили наличие динитрометильного аниона в продукте реакции Михаэля неизвестного строения, а Линденмейер и Гаррис²³⁷ обнаружили низкотемпературный изоморфный переход в кристаллическом тетранитрометане.

* * *

В заключение обзора нам хотелось бы еще раз подчеркнуть то многообразие и разноплановость задач в установлении структуры и взаимного влияния атомов и групп, которые решены с помощью ИК-спектроскопии в ряду нитросоединений. Диапазон задач начинается с установления структуры неизвестных соединений, исследования эффектов сопряжения, процессов диссоциации и кончается изучением тонкого строения нитрокарбанионов и аналогов аци-форм, исследованием специфического взаимодействия анионов с растворителем и т. д.

Успехи, достигнутые в области техники получения ИК-спектров: совершенствование приборов, повышение их точности и расширение диапазона записи спектра в длинноволновую область — все это значительно расширяет и без того большие возможности метода ИК-спектроскопии при решении теоретических и практических задач органической химии.

В табл. 6 мы приводим области колебаний NO_2 -группы, пригодные для идентификации нитросоединений неизвестного строения.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Daniels, J. Am. Chem. Soc., **47**, 2856 (1925).
2. A. Petrikaln, J. Hochberg, Ztschr. phys. Chem., **B3**, 217 (1929).
3. E. Plyler, T. Burdine, Phys. Rev., **35**, 605 (1930).
4. C. Corin, C. r., **202**, 747 (1936).
5. J. Mathieu, D. Massignon, Там же, **211**, 783 (1940).
6. J. Mathieu, D. Massignon, Там же, **212**, 1084 (1941).
7. J. Mathieu, D. Massignon, Ann. phys., **16**, 5 (1941).
8. S. Bogdan, D. Stănescu, Bull. Soc. roum. physique, **42**, 73 (1941); C., 1942, I, 2516; C. A., **37**, 3668 (1943).
9. A. Wells, E. Wilson, мл., J. Chem. Phys., **9**, 314 (1941).
10. T. Wilson, Там же, **11**, 361 (1943).
11. J. Mathieu, D. Massignon, C. r., **211**, 323 (1940).
12. H. Wittek, Ztschr. phys. Chem., **B51**, 103 (1942).
13. H. Wittek, Там же, **B51**, 187 (1942).
14. H. Wittek, Acta phys. Austriaca, **1**, 303 (1948).
15. C. Smith, C. Pan, J. Nielsen, J. Chem. Phys., **18**, 706 (1950).
16. J. Jander, R. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1954, 912.
17. J. Mason (Banus), J. Dunderdale, Там же, 1956, 759.
18. J. Mason (Banus), J. Dunderdale, A. Castelly, Там же, 1959, 2014.
19. G. Geiseler, H. Kessler, Tetrahedron, **20**, Suppl. 1, 187 (1964).
20. G. Geiseler, H. Kessler, Ber. Bunsenges. phys. chem., **68**, 571 (1964).
21. G. Geiseler, H. Kessler, J. Fruwert, Там же, **70**, 918 (1966).
22. G. Varsanyi, S. Holly, L. Imre, Spectrochim. acta, **23A**, 1205 (1967).
23. P. Gluzinski, Z. Eckstein, Там же, **24A**, 1777 (1968).
24. P. Gluzinski, Z. Eckstein, Roczn. Chem., **42**, 1673 (1968).
25. M. Brookes, N. Jonathan, J. Chem. Soc., **A**, 2266 (1968).
26. A. Castelli, A. Palm, C. Alexander, мл., J. Chem. Phys., **44**, 1577 (1966).
27. R. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1953, 2525.
28. J. Brown, мл., J. Am. Chem. Soc., **77**, 6341 (1955).
29. А. В. Иогансен, Г. Д. Литовченко, ЖПС, **2**, 243 (1965).
30. Е. М. Попов, Ж. структ. химии, **8**, 1033 (1967).
31. В. И. Словецкий, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 2215.
32. С. С. Новиков, К. К. Бабиевский, В. А. Шляпочников, ДАН, **141**, 875 (1961).
33. Z. Buczkowski, T. Urbanski, Spectrochim. acta, **22**, 227 (1966).
34. В. И. Словецкий, В. А. Шляпочников, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 330.
35. В. И. Словецкий, А. А. Файнзильберг, В. И. Гулевская, С. С. Новиков, Там же, **1961**, 683.
36. Z. Eckstein, P. Gluzinski, W. Sobótka, T. Urbanski, J. Chem. Soc., **1961**, 1370.

37. В. И. Словецкий, Л. И. Хмельницкий, О. В. Лебедев, Т. С. Новикова, С. С. Новиков, ХГС, **1965**, 835.
38. А. И. Иванов, И. Е. Членов, В. А. Тартаковский, В. И. Словецкий, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1491.
39. H. Ungnade, E. Loughran, L. Kissinger, *Tetrahedron*, **20**, Suppl., 1, 177 (1964).
40. H. Ungnade, L. Kissinger, Там же, **19**, Suppl., 1, 121 (1963).
41. H. Ungnade, L. Kissinger, *J. Org. Chem.*, **31**, 369 (1966).
42. P. Lindenmeyer, P. Harris, *J. Chem. Phys.*, **21**, 408 (1953).
43. H. Wittek, *Ztschr. phys. Chem.*, **B52**, 153 (1942).
44. G. Geiseler, K. Bindernagel, *Ztschr. Electrochem.*, **63**, 1140 (1959).
45. N. Kornblum, H. Ungnade, R. Smiley, *J. Org. Chem.*, **21**, 377 (1956).
46. M. Halmann, S. Pinchas, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1246.
47. H. Ungnade, L. Kissinger, *J. Org. Chem.*, **22**, 1088 (1957).
48. L. Kissinger, W. McQuistion, M. Schwartz, L. Goodman, Там же, **22**, 1658 (1957).
49. L. Kissinger, H. Ungnade, Там же, **23**, 1340 (1958).
50. H. Ungnade, L. Kissinger, Там же, **24**, 666 (1959).
51. L. Kissinger, H. Ungnade, Там же, **24**, 1244 (1959).
52. С. С. Новиков, В. М. Беликов, А. А. Файнзильберг, Л. В. Ершова, В. И. Словецкий, С. А. Шевелев, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1855.
53. L. Kissinger, H. Ungnade, *J. Org. Chem.*, **25**, 1471 (1960).
54. L. Kissinger, M. Schwartz, W. McQuistion, Там же, **26**, 5203 (1961).
55. L. Kissinger, T. Benziger, H. Ungnade, R. Rohwer, Там же, **28**, 2491 (1963).
56. А. И. Иванов, Л. А. Устынюк, В. И. Словецкий, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, ЖОрХ, **2**, 763 (1966).
57. А. И. Шрейберт, Н. В. Елсаков, А. П. Хардин, В. И. Ермарченко, Там же, **3**, 1755 (1967).
58. К. В. Алтухов, В. А. Тартаковский, В. В. Перекалин, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 197.
59. В. А. Бувич, К. В. Алтухов, В. В. Перекалин, ЖОрХ, **3**, 2248 (1967).
60. Е. М. Попов, В. А. Шляпочников, *Оптика и спектр.*, **15**, 325 (1963).
61. H. Lenormant, P. Glement, *Bull. Soc. France*, **1946**, 559.
62. F. Halverson, *Rev. Modern Phys.*, **19**, 87 (1947).
63. H. Randall, R. Fowler, N. Fuson, J. Dangle, *Infrared Determination of Organic Structure*, London, 1949.
64. N. Kollthup, *J. Opt. Soc. Am.*, **40**, 397 (1950).
65. F. Miller, in H. Gilman's, *Organic Chemistry*, 3, N. Y., 1953, стр. 149.
66. R. Pierson, A. Fletcher, E. Gantz, *Anal. Chem.*, **28**, 1218 (1956).
67. Л. Беллами, *Инфракрасные спектры сложных молекул*, ИЛ, М., 1963, гл. 17.
68. P. Noble, мл., F. Borgardt, W. Reed, *Chem. Rev.*, **64**, 19 (1964).
69. Е. М. Попов, В. А. Шляпочников, *Оптика и спектр.*, Сб. статей **2**, 115 (1963).
70. A. Müller, G. Nagarajan, *Ztschr. phys. Chem.*, **235**, 1113 (1967).
71. Е. М. Попов, В. А. Шляпочников, *Оптика и спектр.*, **14**, 79 (1963).
72. С. С. Новиков, В. И. Словецкий, А. А. Файнзильберг, С. А. Шевелев, В. А. Шляпочников, А. И. Иванов, В. А. Тартаковский, *Tetrahedron*, **20**, Suppl. 1, 119 (1964).
73. K. Singh, *Spectrochim. acta*, **23A**, 439 (1967).
74. Л. М. Свердлов, *Оптика и спектр.*, **7**, 21 (1959).
75. Л. М. Свердлов, Там же, **7**, 152 (1959).
76. C. Grabiell, D. Bisgrove, L. Clapp, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1293 (1955).
77. W. Seifert, *J. Org. Chem.*, **28**, 125 (1963).
78. H. Ungnade, E. Roberts, L. Kissinger, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3225 (1964).
79. В. А. Шляпочников, С. А. Шевелев, В. И. Ерашко, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1684.
80. А. И. Иванов, В. И. Словецкий, В. А. Тартаковский, С. С. Новиков, ХГС, **1966**, 197.
81. Л. А. Грибов, В. Н. Смирнов, *Усп. физ. наук*, **75**, 527 (1961).
82. K. Seshadri, R. Jones, *Spectrochim. acta*, **19**, 1013 (1963).
83. А. В. Иогансен, Г. Д. Литовченко, ДАН, **153**, 1367 (1963).
84. А. В. Иогансен, Г. Д. Литовченко, *Оптика и спектр.*, **16**, 700 (1964).
85. А. В. Иогансен, Э. В. Броун, Г. Д. Литовченко, Там же, **18**, 38 (1965).
86. М. Р. Ягудаев, А. Д. Гребенюк, ЖОрХ, **2**, 1825 (1966).
87. C. Conduit, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3273.
88. T. Kinugaza, S. Watarai, *Nippon Kagaku Zasshi*, **83**, 472 (1962); С. А., **58**, 13317e (1963).
89. K. Boček, R. Zahradnik, *Spectrochim. acta*, **18**, 564 (1962).

90. M. Flett, Там же, **18**, 1537 (1962).
91. А. В. Иогансен, Г. Д. Литовченко, ЖПС, **3**, 538 (1965).
92. П. А. Бажулин, В. Н. Смирнов, Оптика и спектр., **6**, 745 (1959).
93. H. Ungnade, E. Loughran, L. Kissinger, J. Phys. Chem., **64**, 1410 (1960).
94. P. de Maine, L. Daly, M. de Maine, Canad. J. Chem., **38**, 1921 (1960).
95. R. Zahradnik, K. Voček, Coll. Czech. Chem. Comm., **26**, 1733 (1961).
96. M. Tichy, Adv. Org. Chem., **5**, 115 (1965).
97. Т. Урбанский, Бюлл. Польск. АН, отд. **3**, **4**, 83 (1956).
98. Т. Урбанский, Там же, отд. **3**, **4**, 371 (1956).
99. T. Urbanski, Roczn. chem., **31**, 37 (1957).
100. T. Urbanski, Там же, **32**, 241 (1958).
101. M. Masaki, M. Ohta, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1808 (1962).
102. W. Baitinger, P. von R. Schleyer, T. Murty, L. Robinson, Tetrahedron, **20**, 1635 (1964).
103. P. Krueger, H. Mettee, Canad. J. Chem., **43**, 2888 (1965).
104. M. Flett, Spectrochim. acta, **10**, 21 (1957).
105. H. Ungnade, E. Loughran, L. Kissinger, J. Phys. Chem., **66**, 2643 (1962).
106. H. Ungnade, E. Loughran, L. Kissinger, U. S. At. Energy Comm. LAD C-5780, 21 (1963); C. A., **61**, 15410i (1964).
107. Y. Su, H. Hong, Spectrochim. acta, **24A**, 1461 (1968).
108. M. Kuhn, W. Lüttke, R. Mecke, Ztschr. anal. Chem., **170**, 106 (1959).
109. В. А. Пальм, Усп. химии, **30**, 1069 (1961).
110. В. И. Словецкий, А. А. Файнзильберг, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1488.
111. M. Charton, J. Org. Chem., **29**, 1222 (1964).
112. P. Saumagne, M. Josien, Bull. Soc. Chem. France, **1958**, 813.
113. E. Greinacher, W. Lüttke, R. Mecke, Ztschr. Electrochem., **59**, 23 (1955).
114. M. Josien, Pure Appl. Chem., **4**, 33 (1962).
115. W. Lüttke, R. Mecke, Ztschr. Electrochem., **53**, 241 (1949).
116. L. Bellamy, R. Williams, Proc. Roy. Soc. (London), **A254**, 119 (1960).
117. M. Mander, H. Thompson, Trans. Faraday Soc., **53**, 1402 (1957).
118. D. Whiffen, Там же, **49**, 878 (1953).
119. W. Lunn, Spectrochim. acta, **16**, 1088 (1960).
120. R. Kross, V. Fassel, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4225 (1956).
121. L. Daasch, Spectrochim. acta, **13**, 257 (1958).
122. В. И. Словецкий, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 989.
123. С. С. Новиков, А. А. Файнзильберг, В. И. Словецкий, Труды конф. по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии, Т. 2, г. Тарту, 1963 г., стр. 109.
124. A. Balasubramanian, C. Rao, Chem. a. Ind., **1960**, 1025.
125. C. Rao, R. Venkataraghavan, Canad. J. Chem., **39**, 1757 (1961).
126. I. Holecí, Chem. Průmysl, **14**, 145 (1964).
127. R. Campbell, H. Gilow, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5426 (1960).
128. R. Haszeldine, J. Jander, J. Chem. Soc., **1953**, 4172.
129. H. Shechter, E. Robertson, мл., J. Org. Chem., **25**, 175 (1960).
130. E. Bissell, Там же, **26**, 5100 (1961).
131. М. Hauptschein, Там же, **28**, 1279 (1963).
132. M. Hauptschein, R. Oesterling, M. Braid, E. Tyczkowski, D. Gardner, Там же, **28**, 1281 (1963).
133. E. Bissell, Там же, **28**, 1717 (1963).
134. R. Wiesboeck, J. Ruff, Там же, **33**, 1257 (1968).
135. K. Baum, Там же, **33**, 1293 (1968).
136. M. Kamlet, H. Adolph, Там же, **33**, 3073 (1968).
137. V. Grakauskas, K. Baum, Там же, **33**, 3080 (1968).
138. L. Kissinger, T. Benziger, R. Rohwer, Tetrahedron, **20**, Suppl. 1, 317 (1964).
139. N. Jonathan, J. Molec. Spectr., **7**, 105 (1961).
140. M. Brookes, N. Jonathan, J. Chem. Soc., A, **1529** (1968).
141. J. Yarwood, W. Orville-Thomas, Там же, **1963**, 5991.
142. A. Griswold, P. Starcher, J. Org. Chem., **30**, 1687 (1965).
143. M. Bender, J. Figueras, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6304 (1953).
144. Z. Buczkowski, T. Urbanski, Spectrochim. acta, **18**, 1187 (1962).
145. H. Feuer, C. Savides, C. Rao, Там же, **19**, 431 (1963).
146. H. Feuer, P. Pivawer, J. Org. Chem., **31**, 3152 (1966).
147. R. Kerber, M. Chick, Там же, **32**, 1329 (1967).
148. В. Н. Лейбзон, В. М. Беликов, Л. М. Козлов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1439.
149. N. Sheppard, D. Simpson, Quart. rev. (London), **6**, 1 (1952).
150. R. Mutter, R. Mecke, W. Lüttke, Ztschr. Phys. Chem., N. F., **19**, 83 (1959).

151. В. И. Словецкий, С. А. Шевелев, В. И. Ерашко, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1126.
152. В. И. Словецкий, С. А. Шевелев, В. И. Ерашко, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 57.
153. K. Torssell, R. Ryhage, Arkiv Kemi, **23**, 525 (1965).
154. L. Kaplan, J. Org. Chem., **29**, 1638 (1964).
155. M. Kamlet, R. Oesterling, H. Adolph, J. Chem. Soc., **1965**, 5838.
156. E. Lippincott, T. Kenney, N. Napney, C. Weiffenbach, Там же, **В**, 32 (1967).
157. K. Singh, Spectrochim. acta, **23A**, 1089 (1967).
158. В. И. Словецкий, В. И. Ерашко, М. К. Орлова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 1291.
159. В. В. Мельников, И. В. Целинский, И. Н. Шохор, А. Г. Гальковская, ЖПС, **10**, 283 (1969).
160. M. Kamlet, J. Dacsons, J. Hoffsommer, J. Org. Chem., **26**, 4881 (1961).
161. Н. И. Головина, В. М. Шелестов, Л. О. Атовмян, Ж. структ. хим., **10**, 152 (1969).
162. В. И. Словецкий, М. К. Орлова, В. И. Ерашко, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 1285.
163. М. К. Орлова, Дипломная работа, Хим. фак. МГУ им. М. В. Ломоносова, 1967 г.
164. И. Н. Шохор, И. В. Целинский, А. Г. Гальковская, В. В. Мельников, ЖОрХ, **3**, 489 (1967).
165. N. Leonard, G. Leubner, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3405 (1949).
166. H. Shechter, J. Shepherd, Там же, **76**, 3617 (1954).
167. R. Smiley, J. Org. Chem., **23**, 1115 (1958).
168. Я. Страдынь, О. Нейланд, Я. Фрейманис, Г. Ванаг, ДАН, **129**, 594 (1959).
169. J. Ville, Bull. Soc. Chim. France, **1959**, 1407.
170. O. Gottlieb, M. Magalhaes, J. Org. Chem., **24**, 2070 (1959).
171. J. Stille, E. Vessel, Там же, **25**, 478 (1960).
172. Z. Eckstein, A. Sacha, T. Urbanski, Tetrahedron, **16**, 30 (1961).
173. H. Piotrowska, B. Serafin, T. Urbanski, Там же, **19**, 379 (1963).
174. C. Dufraisse, J. Rigaudy, K. Thang, С. г., **256**, 548 (1963).
175. N. Kornblum, H. Taylor, J. Org. Chem., **28**, 1424 (1963).
176. A. Ostaszyński, J. Wielgat, T. Urbanski, Tetrahedron, **20**, Suppl. 1, 285 (1964).
177. C. Burkhard, J. Brown, мл., J. Org. Chem., **29**, 2235 (1964).
178. Ю. В. Басков, В. В. Перекалин, ЖОрХ, **1**, 236 (1965).
179. A. Griswold, P. Starcher, J. Org. Chem., **31**, 357 (1966).
180. В. А. Тартаковский, А. А. Онищенко, И. Е. Членов, С. С. Новиков, ДАН, **167**, 844 (1966).
181. S. Kambe, H. Yasuda, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 2549 (1966).
182. К. В. Алтухов, В. В. Перекалин, ЖОрХ, **2**, 1902 (1966).
183. K. Torssell, Acta Chem. Scand., **21**, 1392 (1967).
184. К. В. Алтухов, В. В. Перекалин, ЖОрХ, **3**, 2003 (1967).
185. Е. М. Данилова, В. В. Перекалин, Т. Я. Паперно, Там же, **3**, 1860 (1967).
186. А. С. Сопова, В. В. Перекалин, Г. К. Семенова, Там же, **3**, 1900 (1967).
187. J. Asunskis, H. Shechter, J. Org. Chem., **33**, 1164 (1968).
188. J. Dolfini, E. Swain, Там же, **33**, 2079 (1968).
189. H. Feuer, A. Halasa, M. Auerbach, Там же, **33**, 2106 (1968).
190. Z. Eckstein, T. Urbanski, W. Sobótka, Bull. Acad. Polon., Sci., kl. 3, **5**, 679 (1957).
191. K. Park, L. Clapp, J. Org. Chem., **29**, 2108 (1964).
192. J. McIntyre, J. Chem. Soc., **1964**, 3540.
193. M. Graff, W. Gilligan, J. Org. Chem., **33**, 1247 (1968).
194. Н. В. Елсаков, В. И. Ермарченко, В. И. Кибальникова, А. М. Курдюков, В. И. Прозорова, С. Ю. Сизов, А. П. Хардин, А. И. Шрейберт, Науч. Тр. Волгоградск. Политехн. ин-та, 1967 г., стр. 549, Волгоград.
195. Л. С. Герман, И. Н. Рожков, И. Л. Кнунянц, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **10**, 599 (1965).
196. В. И. Рябой, О. Ф. Гинзбург, ЖОрХ, **3**, 2228 (1967).
197. T. Urbanski, M. Witkowski, Trans. Faraday Soc., **59**, 1039 (1963).
198. T. Urbanski, M. Witkowski, Там же, **59**, 1046 (1963).
199. T. Okuda, Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 1165 (1959).
200. C. Parker, Tetrahedron, **17**, 109 (1962).
201. H. Shechter, F. Conrad, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2716 (1954).
202. H. Godt, мл., J. Quinn, Там же, **78**, 1461 (1956).
203. H. Ungnade, L. Kissinger, J. Org. Chem., **22**, 1662 (1957).
204. W. Ruske, E. Ruske, Chem. Ber., **91**, 2505 (1958).

205. L. Kissinger, H. Ungnade, *J. Org. Chem.*, **23**, 815 (1958).
206. H. Feuer, C. Savides, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5826 (1959).
207. R. Campbell, C. Pitzer, *J. Org. Chem.*, **24**, 1531 (1959).
208. H. Feuer, C. Savides, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5830 (1959).
209. D. Morgan, *J. Appl. Chem.*, **9**, 201 (1959).
210. G. Bachman, T. Hokama, *J. Org. Chem.*, **25**, 178 (1960).
211. Z. Eckstein, E. Grochowski, T. Urbanski, *Roczn. Chem.*, **34**, 931 (1960).
212. N. Drake, C. Kraebel, *J. Org. Chem.*, **26**, 41 (1961).
213. C. Dufraisse, K. Thang, J. Rigaudy, *C. r.*, **252**, 1705 (1961).
214. D. Morgan, *J. Org. Chem.*, **27**, 4646 (1962).
215. C. Parker, W. Emmons, A. Pagano, H. Polewicz, K. McCallum, *Tetrahedron*, **17**, 89 (1962).
216. J. Belew, C. Grabiell, L. Clapp, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1110 (1955).
217. F. Carroll, *J. Org. Chem.*, **31**, 366 (1966).
218. W. Brown, F. Greenberg, Там же, **31**, 394 (1966).
219. C. Frejaques, M. Leclercq, *Mem. poudres*, **39**, 57 (1957); *C. A.*, **52**, 18092d (1958).
220. В. И. Словецкий, В. А. Тартаковский, С. С. Новиков, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1962**, 1400.
221. А. Л. Фридман, Т. Н. Ившина, В. А. Тартаковский, С. С. Новиков, Там же, **1968**, 2839.
222. В. И. Словецкий, А. И. Иванов, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, *ЖОрХ*, **2**, 1445 (1966).
223. В. И. Словецкий, А. И. Иванов, А. А. Файнзильберг, С. А. Шевелев, С. С. Новиков, там же, **2**, 937 (1966).
224. В. И. Словецкий, В. М. Брусникина, Л. И. Хмельницкий, О. В. Лебедев, С. С. Новиков, *ХГС*, **1966**, 448.
225. G. Glowiak, *Bull. Acad. Polon. Sci. Sci. Chim.*, **8**, 9 (1960).
226. L. Zeldine, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4708 (1957).
227. W. Otting, *Chem. Ber.*, **89**, 2887 (1956).
228. А. Н. Шидловская, Я. К. Сыркин, С. С. Новиков, А. А. Файнзильберг, В. В. Севостьянова, В. И. Гулевская, *ДАН*, **132**, 1376 (1960).
229. В. В. Мельников, И. В. Нельсон, И. Н. Шохор, И. В. Целинский, *ЖОрХ*, **4**, 349 (1968).
230. М. Я. Мяги, Э. Т. Лиллмаа, Т. И. Пехк, С. А. Шевелев, В. И. Ерашко, А. А. Файнзильберг, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1969**, 730.
231. Л. В. Елишина, В. И. Словецкий, В. Г. Осипов, О. В. Лебедев, Л. И. Хмельницкий, В. В. Севостьянова, Т. С. Новикова, *ХГС*, **1967**, 716.
232. T. Simmons, R. Love, K. Kreuz, *J. Org. Chem.*, **31**, 2400 (1966).
233. В. А. Шляпочников, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1962**, 519.
234. В. А. Шляпочников, А. А. Файнзильберг, В. И. Словецкий, С. С. Новиков, *Конф. по вопросам строения и реакционной способности ацеталей. Труды, г. Фрунзе*, **1963**, стр. 78.
235. F. Einberg, *J. Org. Chem.*, **29**, 2021 (1964).
236. M. Kamlet, L. Kaplan, Там же, **28**, 2128 (1963).
237. P. Lindenmeyer, P. Haggis, *Phys. Rev.*, **82**, 775 (1951).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР,
Москва