

54  
А 89

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР  
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

---

На правах рукописи

А. К. ШОКАНОВ

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ  
ГЛИЦИДНЫХ КИСЛОТ  
(ОТЗ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

АЛМА-АТА — 1968 г.

СК

Работа выполнена в лаборатории спектроскопии  
Химико-металлургического института АН Каз.ССР

Научные руководители: кандидат физико-математических  
наук, доцент В.М. Мулдажетов,  
кандидат химических наук  
А.В. Шелкунов.

Официальные оппоненты: член-корреспондент АН Каз.ССР,  
доктор химических наук,  
профессор И.Н. Азербайев,  
кандидат химических наук  
Ю.А. Кушников.

Ведущее предприятие: Институт органической химии Академии  
наук Кирг.ССР.

Автореферат разослан " 6 " апрель 1968 г.

Защита диссертации состоится " 6 " июль 1968 г.  
на заседании Ученого Совета Института химических наук  
АН Каз.ССР, г. Алма-Ата, ул. Красина, 106, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке  
института.

Ученый секретарь Совета,  
кандидат химических наук

(Ю.А. КУШНИКОВ)

Центральная научная  
БИБЛИОТЕКА  
Академии наук Киргизской ССР

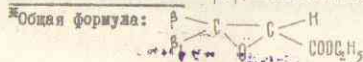
54  
A89

Возможности методов инфракрасной спектроскопии и  
спектроскопии комбинационного рассеяния (молекулярной  
спектроскопии) в изучении вопросов строения молекул весьма  
широки. Это связано с большой чувствительностью спек-  
тральных характеристики к особенностям распределения элек-  
тронной плотности в молекулах, к эффектам, вызывающим из-  
менение свойств химических связей.

Основной задачей настоящей работы является исследо-  
вание колебательных спектров этиловых эфиров глицидных  
кислот и на основе полученных экспериментальных и теоре-  
тических данных изучение их тонкой структуры.

Выбор объекта исследования был определен тем, что,  
обладая высокой реакционной способностью, эпоксидные со-  
единения вообще, этилглицидаты в частности, находят широ-  
кое практическое применение и они представляют значи-  
тельный интерес с точки зрения дальнейшего развития тео-  
рии химического строения. Несмотря на это, систематические  
исследования эпоксидных соединений методами колебатель-  
ной спектроскопии не проводились. А работы по изучению  
спектров этиловых эфиров глицидных кислот вовсе отсут-  
ствуют. Это значит, что их тонкая структура практически не  
изучена.

Именно с целью изучения тонкой структуры этилглици-  
датов в данной работе исследованы частоты и интенсивно-  
сти спектров инфракрасного поглощения и комбинационного  
рассеяния следующих глицидатов: этилглицидаты, этил-β-  
метилглицидаты, этил-β,β'-диметилглицидаты, этил-β-



фенилглицидата, этил-  $\beta$  -фенил-  $\beta$  , -метилглицидата, этил-  $\beta$  ,  $\beta$  , -дифенилглицидата. Проведен расчет частот и форм нормальных колебаний на ЭВМ. Спектры изучались при различных температурах и в зависимости от  $\beta$  -заместителей, природы растворителей и концентрации. Экспериментальный и теоретический материал диссертации изложен в четырех главах.

В первой главе рассматриваются литературные данные по колебательным спектрам эпоксидных соединений. В этой же главе излагается постановка задачи.

Поскольку окисное кольцо является основой эпоксидных соединений, имеющиеся в литературе работы проводились с целью отнесения полос к этому кольцу. Однако по этим данным однозначного заключения об интерпретации полос эпоксидного кольца сделать невозможно.

Одни исследователи, занимавшиеся изучением спектров окиси этилена, отнесли к эпоксидному кольцу две полосы в диапазоне  $950 \text{ см}^{-1}$  -  $800 \text{ см}^{-1}$  и одну полосу в интервале  $1260 \text{ см}^{-1}$  -  $1240 \text{ см}^{-1}$ , а другие к окисному кольцу отнесли частоты  $865 \text{ см}^{-1}$ ,  $1165 \text{ см}^{-1}$  и  $1265 \text{ см}^{-1}$ .

Шриве, Хитер, Найр и Сверн изучали спектры простых эпоксидов и эпоксихпроизводных некоторых 1,2 олефинов. К валентным колебаниям C-O связи эпоксикольца они относят, наряду с полосами при  $1430 \text{ см}^{-1}$  и  $1136 \text{ см}^{-1}$ , и полосу в интервале  $1260$  -  $1250 \text{ см}^{-1}$ .

Филд, Каул, Вудферд в спектрах исследованных ими эпоксидов с уверенностью отнесли к эпоксидному кольцу

только одну полосу при  $1250 \text{ см}^{-1}$ .

Определенный интерес представляет работа Паттерсона. К эпоксидному кольцу он относит три полосы в интервалах  $864$ - $786 \text{ см}^{-1}$ ,  $950$ - $863 \text{ см}^{-1}$  и  $1240$ - $1270 \text{ см}^{-1}$ . В указанных областях во всех спектрах проявляются и другие полосы, а идентификация этих полос им не проводится. Кроме того, исследованные им соединения очень разнообразны по составу и строению, что не дает достаточного основания сравнивать спектры между собой. Поэтому к данным Паттерсона нужно относиться с определенной осторожностью.

Авторы всех работ по спектрам эпоксидных соединений не привлекли все средства колебательной спектроскопии и полученные ими данные далеко не полны и противоречивы.

Несмотря на отсутствие надежной интерпретации спектров эпоксидных соединений химии использовали данные ИК-спектров для изучения раскрываемости окисного кольца и для установления чистоты синтезированных соединений.

В литературе отсутствуют какие-либо сведения о поворотной изомерии, внутримолекулярном взаимодействии, влиянии заместителей, эффекте сопряжения в этиловых эфирах глицидных кислот. Также отсутствуют данные расчета нормальных колебаний этилглицидатов.

Учитывая, что спектры исследуемых соединений ранее не изучались и приняв во внимание исключительные возможности методов колебательной спектроскопии в изучении тонкой структуры молекул в диссертационной работе пос-

тавлены следующие задачи:

1. Провести экспериментальное отнесение основных частот колебаний молекул этилглицидатов.
2. Выяснить наличие внутреннего заторможенного вращения и, следовательно, возможности существования поворотных изомеров.
3. Проверить возможность привлечения данных теоретического расчета нормальных колебаний этилглицидатов для интерпретации их спектров. Сопоставляя результаты расчета с экспериментальными данными выяснить применимость силовых параметров простейших молекул для расчета спектров этилглицидатов.
4. Выяснить роль эпиксидного кольца в образовании внутримолекулярного взаимодействия между  $\beta$ -заместителями и сложноэфирной группой.
5. Изучить влияние  $\beta$ -заместителей на поведение реакционноспособных групп исследуемых молекул и исследовать пространственное расположение этих заместителей относительно окисного кольца, т.е. исследовать вопросы существования этилглицидатов в цис- и транс-формах.
6. Выяснить способность эпиксидного кольца к сопряжению и его участие в образовании единой сопряженной системы.
7. При наличии поворотных изомеров экспериментально определить разности их энергии и концентрационное соотношение методом ИК-спектроскопии.

Во второй главе описана экспериментальная методика. Приводится методика синтеза этилглицидатов. Этиловый эфир глицидной кислоты и этиловый эфир  $\beta$ -метилглицидной кислоты были синтезированы на основе бромгидринэфиров. А синтез этиловых эфиров  $\beta,\beta$ -диметилглицидной кислоты,  $\beta$ -фенилглицидной кислоты,  $\beta$ -фенил- $\beta$ -метилглицидной кислоты и  $\beta,\beta$ -дифенилглицидной кислоты проводился с помощью реакции Дарзана.

ИК-спектры получены на отечественном двухлучевом спектрофотометре ИКС-14 и на автоматическом инфракрасном спектрометре UR-10 (Иена - ГДР) (призмы KBr, NaCl, LiF). Для исследования ИК-спектров при различных температурах применялись изготовленные нами металлический вакуумный криостат и высокотемпературная печь (+100°C). Температура порядка -160°C достигалась при давлении внутри криостата С,01мм рт.ст. В качестве хладоагента служил жидкий азот.

Регистрация спектров КР проводилась на спектрографе ИСП-51 на фотопленку марки Р4-3 чувствительностью 900ед. по Госту. Измерения частот линий проводились по стандартной методике.

Определение интегральной интенсивности линий спектров КР было осуществлено на фотоэлектрическом спектрометре ДЭС-12. При этом в качестве источника возбуждения спектров КР использовалась спиральная ртутная лампа низкого давления типа ДРС-600. Приемником излучения слу-

жил фотоумножитель ФЭУ-64.

Расчет нормальных колебаний производился на электронно-вычислительной машине "Стрела-3М" по программам, разработанным Л.А.Грибовым.

В третьей главе рассматриваются данные по ИК-спектрам, спектрам КР этилглицидатов и расчета нормальных колебаний диметилглицидата для наиболее возможных атомных конфигураций. Обсуждаются результаты экспериментального отнесения.

При изучении ИК-спектров этилглицидатов было обнаружено, что полоса валентных колебаний С=О группы раздваивается. А в спектрах специально синтезированных нами родственных соединений (этиловых эфиров уксусной, бензойной, акриловой, кротоновой и коричной кислот) раздвоение полосы С=О не наблюдалось.

Сравнение спектров этилглицидатов со спектрами родственных соединений приводит к заключению, что раздвоение карбонильной полосы обусловлено наличием в первых эпоксидного кольца и является характерным.

Раздвоение С=О полосы этилглицидатов не вызвано наличием межмолекулярной ассоциации. При наличии межмолекулярной ассоциации, по мере разбавления вещества в нейтральных растворителях, должно произойти разрушение ассоциатов и соответствующая полоса, характеризующая ассоциированную молекулу, должна исчезнуть. Однако, как видно из рисунка I (а, б, в), в спектре сильно разбавленных раство-

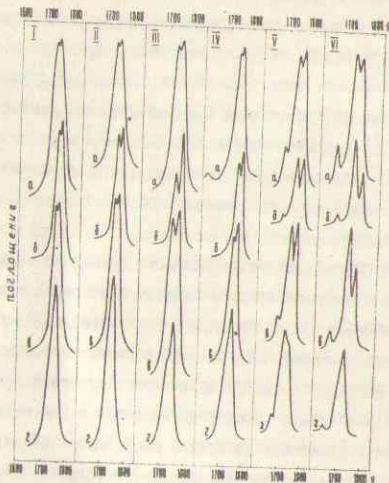


Рис. I ИК-спектры в области валентных колебаний карбонильной группы чистых этилглицидатов и их растворов: а - чистые, б - в гексане, в - в четыреххлористом углероде, г - в хлороформе.

ров этилглицидатов, сохраняются обе компоненты карбонильной полосы.

Наблюдаемое раздвоение не объясняется и резонансом Ферми между основным колебанием C=O группы и обертоном частоты области  $870\text{ см}^{-1}$ . К этому выводу приводит повторяемость значений частот компонент полосы C=O группы монозамещенных этилглицидатов при значительном изменении ( $30\text{ см}^{-1}$ ) частот полос области  $870\text{ см}^{-1}$  и также наблюдающиеся последовательные полосы в области обертонов  $3500\text{ см}^{-1}$ , которые обусловлены самостоятельными основными колебаниями.

Элементарный расчет, проведенный исходя из значений валентных углов и связей показал, что в молекуле этилглицидата должно иметь место внутримолекулярное взаимодействие между  $\beta$ -заместителем и кислородом карбонильной группы. В результате такого взаимодействия энергетическое состояние молекулы, изображенной на рисунке 2-А будет отличаться от состояния молекулы со "свободной" карбонильной группой, изображенной на втором рисунке 2-Б.

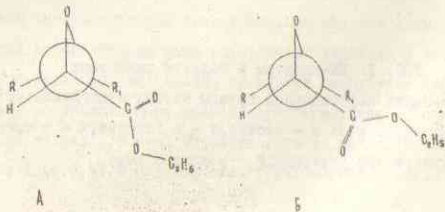


Рис. 2

Появление двух полос в области валентных колебаний карбонильной группы этилглицидатов и отражает это различие в положениях сложной группы, в одном из которых имеет место внутримолекулярное взаимодействие.

С учетом этого для расчета были выбраны две равновесные конфигурации.

Поскольку равновесные атомные конфигурации молекул этилглицидатов не симметричны, соответствующие им вековые уравнения имеют высокий порядок. Ввиду ограниченных возможностей ЭЕМ, был понижен порядок уравнений для диметилглицидата до 28 путем отделения частот валентных и деформационных колебаний, связанных с колебаниями C-H группы, от остальных частот. Несмотря на расхождение некоторых рассчитанных частот с опытными, проведенный расчет дал возможность решить ряд вопросов: выяснено, что силовое поле молекул этилглицидатов не может быть представлено путем аддитивного составления силовых полей более простых молекул; вычисленные формы колебания позволили установить наличие частот, характеризующих отдельные группы и, наконец, по формам колебания, наряду с экспериментальным отношением, сделана интерпретация спектров этилглицидатов.

Отнесение валентных и деформационных колебаний C-H связей проведено преимущественно по ИК-спектрам, с использованием эмпирических закономерностей в поведении частот и интенсивностей полос C-H групп в спектрах самих этилглицидатов и родственных им соединений.

Две слабые полосы с частотами ( $3035 \text{ см}^{-1}$  и  $3078 \text{ см}^{-1}$ ) в спектре этилглицидата нами отнесены к  $\text{CH}_2$  группе при эпоксидном кольце. Важным критерием правильности интерпретации этих полос является отсутствие их в спектрах метилглицидата и диметилглицидата. Кроме того, Робертс и Чемберс показали, что при уменьшении размера цикла частоты полос  $\text{CH}_2$  при кольце увеличиваются, а интенсивность уменьшается.

Смещение полос валентных колебаний  $\text{CH}_2$  эпоксициклоэтилглицидатов в сторону высоких частот объяснено напряжением самого кольца.

Сопоставление спектров этилглицидатов между собой и сравнение со спектрами этиловых эфиров уксусной, бензойной, акриловой, кротоновой и коричной кислот оказало существенную помощь при отнесении полос к колебаниям эпоксидного кольца. Проведенный расчет нормальных колебаний диметилглицидата показал, что окисное кольцо характеризуется тремя частотами колебаний. Полоса с частотой порядка  $1260 \text{ см}^{-1}$ , проявляющаяся в спектрах всех этилглицидатов, но отсутствующая в спектрах родственных соединений, отнесена к пульсационным колебаниям окисного кольца. В области низких частот к окисному кольцу отнесены две полосы с частотами  $\nu_{29} (\sim 920 \text{ см}^{-1})$  и  $\nu_{30} (\sim 860 \text{ см}^{-1})$ . Отнесение частот  $\nu_{29}$  и  $\nu_{30}$  сделано неоднозначно.

Положения полос с частотами  $\nu_{28} (\sim 1040 \text{ см}^{-1})$  и  $\nu_{22} (\sim 1205 \text{ см}^{-1})$  от соединения к соединению не меняются и не претерпевают заметных изменений относительно их ин-

тенсивности. Такая же картина наблюдается и в спектрах родственных соединений. Эти полосы отнесены к  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  группе, присутствующей во всех исследованных соединениях. Из анализа форм колебаний при  $\nu_{28}$  и  $\nu_{22}$  можно заключить, что главным образом эти колебания локализованы в пределах  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  группы. Частоты  $\nu_{28}$  и  $\nu_{22}$  отнесены соответственно к симметричным и асимметричным валентным колебаниям  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  связей и постоянство их объяснено отсутствием существенного влияния на них остальной части молекулы, особенно  $\beta$ -заместителей.

Для двух выбранных моделей значения амплитуд при валентных колебаниях  $\text{C}=\text{O}$  группы являются довольно сложными, но наряду с тем, между собой одинаковыми.

Раздвоение карбонильной полосы можно было бы объяснить как изменением кинематических соотношений вследствие нехарактеристичности по форме данного колебания для  $\text{C}=\text{O}$  группы, так и изменением силового поля молекулы при переходе от одной равновесной конформации к другой. Как показал расчет частных производных от квадрата частот по всем силовым параметрам, чувствительности карбонильной частоты у двух моделей довольно близки. Поэтому учет возможных ошибок в выборе силовых постоянных не может существенно изменить величину карбонильной частоты для двух моделей в предположении равенства силовых коэффициентов.

В четвертой главе обсуждаются результаты исследования тонкой структуры этиловых эфиров глицидных кислот.

Были изучены ИК-спектры с целью выяснения устойчивости поворотных изомеров в зависимости от  $\beta$ -заместителей, температуры, природы и концентрации растворителей. Как видно из табл. №1 для чистых этилглицидатов частота высокочастотной компоненты с изменением  $\beta$ -заместителей меняется не намного. Это незначительное изменение объяснено слабым межмолекулярным взаимодействием. Такое предположение подтверждается одинаковыми значениями частот данной компоненты карбонильной полосы этилглицидатов в гексане ( $1768 \text{ см}^{-1}$ ) и в четыреххлористом углероде ( $1760 \text{ см}^{-1}$ ) соответственно. Более высокое значение частот высокочастотной компоненты в растворе гексана по сравнению с четыреххлористом углероде объясняется электрическим полем, создаваемым растворителем в непосредственной близости от связи  $\text{C}=\text{O}$ .

Одинаковое значение частоты высокочастотной компоненты для всех изучаемых этилглицидатов, соответственно в гексане и четыреххлористом углероде, дало основание отнести ее к так называемой "свободной" группе  $\text{C}=\text{O}$  (Рис. 2-Б).

Низкочастотная компонента  $\text{C}=\text{O}$  полосы отнесена к изомерам, для которых имеет место внутримолекулярное взаимодействие между  $\beta$ -заместителями и кислородом карбонильной группы (Рис. 2-А). В пользу такого отнесения говорит более низкое и одинаковое значение частот диамещенных этилглицидатов ( $1732 \text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с частотами той

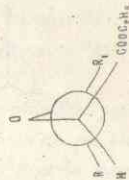
Т А Б Л И Ц А №1  
Частоты колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ ) карбонильной группы в ИК-спектрах этиловых эфиров глицидных кислот и их растворов

РАСТВОРИТЕЛЬ	Этиловые эфиры глицидных кислот											
	I	II	III	IV	V	VI	VII					
Гексан	1741	1757	1740	1755	1734	1754	1742	1752	1732	1756	1734	1760
	1756	1768	1752	1768	1743	1768	1752	1768	1745	1769	1743	1775
	1747	1759	1744	1760	1733	1760	1742	1760	1736	1762	1737	1767
Хлороформ	1750		1747		1730ш	1750		1747		1732	1748ш	1735-

Примечание обозначения в таблицах I и 2:

I - этилглицид, II - этил- $\beta$ -метилглицид, III - этил- $\beta$ -диметилглицид, IV - этил- $\beta$ -фенилглицид, V - этил- $\beta$ -метил- $\beta$ -фенилглицид, VI - этил- $\beta$ -фенил- $\beta$ -дифенилглицид, VII - этил- $\beta$ -фенил- $\beta$ -триметилглицид, VIII - этил- $\beta$ -фенил- $\beta$ -тетраметилглицид.

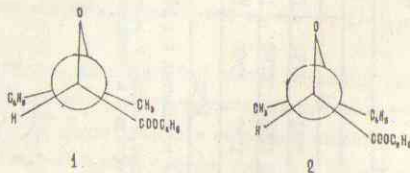
Радикалы		Эпокси-соединение						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
	R		$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$
	R <sub>1</sub>	H	H	$\text{CH}_3$	H	$\text{CH}_3$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$
								$\text{C}_6\text{H}_5$





же компоненты простейшего и монозамещенных этилглицидатов ( $1741 \text{ см}^{-1}$ ).

Из рисунка I-а и таблицы №1 видно, что соотношение интенсивностей и частот компонент карбонильной полосы меняются в зависимости от  $\rho$ -заместителей. Если бы в фенилметилглицидате фенильный радикал находился в цис-положении по отношению к сложноэфирной группе, то соотношение интенсивностей компонент  $\text{C}=\text{O}$  полосы должно было бы соответствовать таковому в дифенилглицидате, несомненно обладающего цис-фенилом. А как это видно из сравнения их спектров соотношение интенсивностей компонент  $\text{C}=\text{O}$  полосы имеет обратный характер. Тогда как соотношение интенсивностей и частоты компонент карбонильной полосы фенилметилглицидатов и диметилглицидатов (обладающего цис-метилом) одинаковы. Это дало возможность сделать заключение, что и в фенилметилглицидате метильный радикал находится в цис-положении (1) по отношению к сложноэфирной группе,



а не в транс-положении (2), как можно было бы предположить.

С целью изучения устойчивости поворотных изомеров были исследованы ИК-спектры в области валентных колебаний карбонильной группы этилглицидатов в зависимости от природы и концентрации растворителей, а также от температуры.

На рисунке I показано, что полосы  $\text{C}=\text{O}$  группы в хлороформе (2) имеют иную картину, чем в гексане (б) и четыреххлористом углероде (в). Несомненно, это изменение объясняется своеобразным влиянием хлороформа, имеющего дипольный момент.

Исследование этилглицидатов в смеси растворителей ( $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CCl}_4$ ) показало, что по мере увеличения концентрации метилового спирта проявляется в низкочастотной области всех этилглицидатов полоса в виде "плеча" (рис. 3). Появление этой полосы объяснено образованием связи типа  $\text{OH} \dots \text{O}=\text{C}$ . Характерно, что с появлением указанного "плеча" происходит уменьшение интенсивности высокочастотной компоненты с сохранением значений частот (табл. №2). Отсюда и следует, что межмолекулярное взаимодействие происходит между метиловым спиртом и изомером, сс "свободным" колебанием  $\text{C}=\text{O}$  группы.

Температурные исследования для выяснения устойчивости изомеров этилглицидатов проводились при разных значениях температуры ( $-160^\circ\text{C}$ ;  $+20^\circ\text{C}$ ;  $+100^\circ\text{C}$ ). В целом существенных изменений в спектре, в зависимости от температуры, не происходит. Это дало основание считать, что в изученном интервале

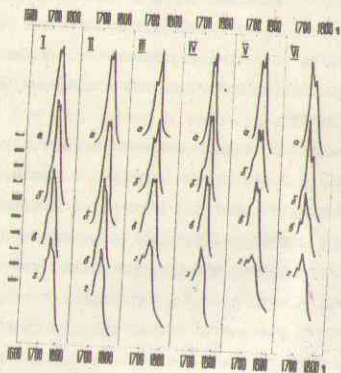


Рис. 3 ИК-спектры в области валентных  $C=O$  колебаний чистых эпилглицидатов и их растворов в смеси растворителей  $CH_3OH + CCl_4$ .  
 а - чистые, б - 1:10:490, в - 1:50:450, г - 1:100:400.

ТАБЛИЦА №2

Изменение частот колебаний (в  $cm^{-1}$ ) карбонильной группы эпилглицидатов в зависимости от концентрации растворителей ( $CH_3OH + CCl_4$ )

Соединения и их растворы	I	II	III	IV	V	VI
Чистые	1741 1757	1740 1755	1734 1754	1742 1752	1732 1756	1734 1760
1:10:490	1724 1750 1760	1720 1748 1760	1712 1734 1758	1725 1750 1760	1715 1740 1762	1710 1732 1760
1:50:450	1725 1753 1760	1720 1749 1760	1713 1743 1756	1725 1749 1759	1715 1742 1758	1719 1732 1760
1:100:400	1725 1748 1760	1722 1746 1760	1712 1742 1756	1725 1747 1759	1715 1740 1760	1710 1732 1760








температур оба изомера сохраняются.

На устойчивость поворотных изомеров в определенной степени, естественно, влияет эффект сопряжения. Кроме того, изучение сопряжения связей имеет непосредственное отношение к проблеме взаимного влияния атомов в молекулах и сказывается на их реакционной способности.

С этой точки зрения для установления наличия эффекта сопряжения в этилглицидатах методом КР света в качестве модельных соединений были выбраны этиловый эфир кротоновой кислоты и этилацетат, интегральные интенсивности линии КР которых в области  $1700 \text{ см}^{-1}$  составляли 1340 и 80 соответственно. Увеличение интегральной интенсивности тех же линий КР этилглицидатов примерно 2-4 раза (табл. №3) по сравнению с интегральной интенсивностью этилацетата вызвано наличием сопряжения между карбонильной группой и эпосидным кольцом. С другой стороны, как видно из табл. №3, увеличение интегральной интенсивности линии КР фенилглицидата (3460) и фенилметилглицидата (770) по сравнению с изопропилбензолом (330) объяснено наличием сопряжения уже между фенильным кольцом и эпосидной группой. Более низкое значение интегральной интенсивности линии КР фенилметилглицидата по сравнению с фенилглицидатом, очевидно, обусловлено стерическими факторами. Под влиянием метильной группы фенильное кольцо по отношению к эпосидному кольцу занимает менее благоприятное положение для сопряжения. По сравнению с метильной группой  $\beta$ , -водород фенилглицидата оказывает

Т А Б Л И Ц А №3

Интегральная интенсивность отдельных линий комбинационного рассеяния этилглицидатов и модельных соединений.

СОЕДИНЕНИЯ	I	II	III	IV	V	VI	VII
Группы							
Частота, $\text{см}^{-1}$	1255	1258	1733 1734	1732 1600 1755 1617	1600 1618	1715	1742
$\frac{J^{\beta}}{J^{\alpha}}$ $\frac{J^{\beta}}{J^{\alpha}}$	250	370	150	280	3460	410	770
					260	2250	1340
							80

ПРИМЕЧАНИЕ: I)  $J^{\beta}$ ,  $J^{\alpha}$  и  $J^{\gamma}$ ,  $J^{\delta}$

- интегральные интенсивности в молекулярные веса соответственно водосте и толуола.

2)  $J^{\beta}$  - интегральная интенсивность линии толуола - пропансеновой шкале.

3)

	I	II	III	IV	V
R	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
R'	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>

4) VI - этиловый эфир кротоновой кислоты, VII - этилацетат.

на фенильное кольцо гораздо меньше влияния и условия для сопряжения становятся более выгодными. Таким образом, анализ данных по интегральным интенсивностям линии КР этилглицидатов и модельных соединений показал, что окисное кольцо способно к сопряжению и участвуя в сопряжении с конъюгированными группами приводит к образованию единой сопряженной системы.

Представляло интерес определить разность энергий поворотных изомеров этилглицидатов. Для определения разности энергий поворотных изомеров методом ИК-спектроскопии были выбраны две температурные точки 20°C и 100°C. Экспериментально найденное значение разности энергий поворотных изомеров для всех исследуемых этилглицидатов составляет незначительную величину. Это объясняется, очевидно, тем, что оба изомера примерно в одинаковой степени стабилизируются в жидком состоянии.

## ВЫВОДЫ

1. Исследованы ИК-спектры и спектры КР этилглицидата, метилглицидата, диметилглицидата, фенилглицидата, фенилметилглицидата и дифенилглицидата.

2. Установлено, что полоса карбонильной группы этилглицидатов расщепляется на две компоненты и для этиловых эфиров глицидных кислот раздвоение C=O полосы является характерным.

3. Установлено, что расщепление карбонильной полосы на две компоненты вызвано наличием внутреннего заторможенного вращения сложной группы вокруг одинарной связи C-C при эпоксидном кольце за счет внутримолекулярного взаимодействия между  $\beta_1$ -заместителем и кислородом карбонильной группы.

4. Сделаны экспериментальные отнесения основных частот колебаний исследуемых молекул с использованием рассчитанных форм нормальных колебаний диметилглицидата и результатов анализа спектров специально синтезированных родственных соединений.

5. Расчетом частот молекул диметилглицидата для двух принципиально возможных равновесных атомных конфигураций и сопоставлением их с экспериментальными данными показано, что силовое поле молекул этилглицидатов не может быть представлено путем аддитивного составления силовых полей более простых молекул.

6. Показано, что нейтральные растворители (гексан, четыреххлористый углерод) влияют на оба изомера этилглицидатов одинаково, а в смеси растворителей ( $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CCl}_4$ ) с увеличением концентрации метилового спирта наблюдается выраженное локальное взаимодействие между последним и изомером со "свободным" колебанием C=O группы.

7. Установлено, что в исследованном температурном интервале (от -160°C до +100°C) устойчивость обоих изомеров этилглицидатов одинакова.

8. Сопоставлением интенсивностей и частот спектров исследуемых соединений найдено, что в этиловом эфире фенолметилглицидной кислоты фенольный радикал находится в транс-положении по отношению к сложозфирной группе.

9. Установлено, что при наличии X-электроносодержащих групп эпоксидное кольцо способно к сопряжению с образованием единой сопряженной системы.

10. Определена разность энергий и концентрационные соотношения поворотных изомеров исследуемых этиловых эфиров глицидных кислот.

Результаты работы были доложены на П-Всесоюзной конференции по исследованию строения и реакционной способности физическими методами (г.Фрунзе, 1966г.), на П-межвузовской конференции по физике жидкого состояния (г.Самарканд, 1966г.), I и II конференциях молодых ученых ХМИ АН Каз.ССР, проходившие в 1965г. и 1967г.

Основные результаты работы изложены в следующих сообщениях:

1. З.М.МУЛДАХМЕТОВ, А.В.ШЕЛКУНОВ, А.К.ШОКАНОВ.  
Тезисы докл. П-всесоюзн. конф. (I-7 июня 1966г.), Изд. "Илим" АН Кир. ССР, 1966, стр. 153.
2. А.К.ШОКАНОВ, З.М.МУЛДАХМЕТОВ. Отдел научных фондов, ВНИИТИ, №187-67 Доп. г. Москва, 1967г.
3. З.М.МУЛДАХМЕТОВ, А.В.ШЕЛКУНОВ, А.К.ШОКАНОВ.  
Труды хим.-мет. инс-та АН Каз. ССР, том II, Изд. "Наука", г. Алма-Ата, 1968г., стр. 176.
4. А.К.ШОКАНОВ, В.П.УСИК, З.М.МУЛДАХМЕТОВ.  
Ученые записки Казрооспелиститута, том V, 1968г., стр. 98.

Центральная научная  
БИБЛИОТЕКА  
Академии наук Киргизской ССР

Сдано в набор 3/IV—1968 г. Подписано к печати 3/IV—1968 г.  
Формат бумаги 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub> физ. печ. лист 1,75. Зак. № 427. УГ02740. Тир. 250.

---

Типография при Госплане, Алма-Ата, Мира, 113. КазССР.