

若干全氟环烃及其衍生物的拉曼光谱

朱自莹* 方一行 何大钧 曹群建 胡昌明

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

由于 C—F 键的强极性, 其振动模式在红外光谱中表现为强吸收谱带, 而在拉曼光谱中则较弱, 因此早期关于有机氟化合物振动光谱的研究以红外光谱为多, 这方面 Brown 和 Morgan 已有详细总结^[1]. 但有机氟化物的某些骨架振动往往呈现强的拉曼谱带. 近年来对环状有机物的拉曼光谱研究已有较全面的总结^[2], 但对全氟环烷类及其衍生物尚无较系统的研究^[3~6]. 本文报道若干全氟环烃及其衍生物的拉曼光谱数据, 讨论了环呼吸振动频率与环大小及取代基的关系, 环内双键振动频率的特性. 实验证明全氟环烃的某些光谱特征与碳氢的环烃有较大的差异.

结果和讨论

全氟环烷的环呼吸振动频率 表 1 列出由全氟环丙烷至全氟环辛烷的环呼吸振动频率, 谱带强度和退偏比. 与碳氢的环烷烃不同, 对全氟环烷烃的拉曼光谱研究尚不完整. 虽然报道了 **1** 和 **2** 的拉曼光谱, 但对其环呼吸振动频率未能作出确切归属. Miller 等^[3~5] 认为 **1** 的环呼吸振动频率为 737 (强) 或 1557 (弱) cm^{-1} , **2** 的环呼吸振动频率为 700 (强) 或 1433 (弱) cm^{-1} , 将 691 (强) cm^{-1} 归属为 **4** 的环呼吸振动频率, 但缺少退偏比的数据. 我们研究了化合物 **2**~**6** 的拉曼光谱及其环呼吸振动谱带的频率、强度和退偏比. 环呼吸振动模式在拉曼光谱中为强谱带, 且是全偏振的 (退偏比 ~ 0.05). 根据谱带的强度和退偏比, 我们认为 **1** 和 **2** 的环

表 1 全氟环烷烃的环呼吸振动频率和退偏比

化 合 物	环 呼 吸 振 动 频 率 (cm^{-1})		退 偏 比
	实 测 值	文 献 值	
全氟环丙烷 (1)		737(s) 或 1557(w) ^[3]	
全氟环丁烷 (2)	699 (s)	700(s) 或 1433(w) ^[5]	0.04, 0.51
全氟环戊烷 (3)	681 (s)		0.02
全氟环己烷 (4)	688 (s)	691 (s) ^[6]	0.07
全氟环庚烷 (5)	689 (s)		0.04
全氟环辛烷 (6)	684(s), 693(s)		0.05, 0.05

1985 年 4 月 24 日收到

呼吸振动频率应分别归属为737和700 cm^{-1} ,而1557和1433 cm^{-1} 两个弱谱带应归属为C—F振动模式为宜。表1中其它化合物的环呼吸振动频率亦按上述原则加以确认。与碳氢环烷烃比较,全氟环烷烃的环呼吸振动频率向低频位移,例如,三元环位移451 cm^{-1} ,八元环位移19 cm^{-1} ,四至七元环位移值在此两者之间。引起全氟环烷烃环呼吸振动频率降低的原因可能有两个,首先是C—F键的力常数($\sim 9 \times 10^{-8} \text{N}/\text{\AA}$)比C—H键($\sim 4.8 \times 10^{-8} \text{N}/\text{\AA}$)大很多,从而削弱了环的张力,致使环呼吸振动频率降低;其次是质量效应,氟原子的质量为氢原子的19倍,全氟取代后,氟原子的质量大惯性就大,因而限制了碳原子的运动,导致环呼吸振动频率降低。从三元环到八元环,环呼吸振动频率的这种降低由451 cm^{-1} 减小到19 cm^{-1} 。这可能是由于在小环情况下环张力效应和质量效应同时存在,而在大环情况下环张力效应减小,仅有质量效应存在的缘故。**6**的拉曼光谱谱带为等强度的双重谱带(684和693 cm^{-1})。环辛烷有六种可能的构象^[7],这六种构象可能分别具有两种张力效应或质量效应,致使环呼吸振动与C—F伸缩振动的耦合度不同而产生环呼吸振动的双重谱。把样品加热到62°C,双重谱带依然存在且相对强度和谱带位置保持不变,说明这时仍有两种不同的振动。

多氟环己烷和环庚烷的环呼吸振动频率 表2列出一些多氟环己烷和环庚烷的环呼吸振动频率。**7**的环呼吸振动频率比**4**低约8 cm^{-1} ,而各种十氟二氢环己烷异构体(**8~14**)的环呼吸振动频率则向低频位移约12~40 cm^{-1} 。对这类现象的解释,有待进一步研究。

表2 多氟环己烷和环庚烷的环呼吸振动频率

化 合 物	环呼吸振动频率 (cm^{-1})
一氢全氟环己烷 (7)	680
顺-1-氢-2-氢-十氟环己烷 (8)	660
反-1-氢-2-氢-十氟环己烷 (9)	650
顺-1-氢-3-氢-十氢环己烷(10)	668
顺-1-氢-4-氢-十氟环己烷(11)	635
反-1-氢-4-氢-十氟环己烷(12)	615 或 661
顺-1-氢-4-三氟甲基-十氟环己烷(13)	664
反-1-氢-4-三氟甲基-十氟环己烷(14)	670
一氢全氟环庚烷(15)	674

多氟环己烷的顺、反异构体 二氢十氟(**8,9,11,12**)和一氢三氟甲基十氟(**13,14**)环己烷的拉曼光谱呈现复杂的谱图,难以做全面分析。但是,各种顺、反异构体的拉曼光谱有明显差别,可用于区分顺、反异构体。**8**在710(弱)和725(强) cm^{-1} 有两个谱带,而相应的异构体**9**仅在720 cm^{-1} 有一个很弱的谱带。**11**在705(弱)和716(弱) cm^{-1} 有两个谱带,相应的异构体**12**在此范围内不出现谱带。此外,**12**在465 cm^{-1} 出现强谱带,而**11**在此范围不出现谱带。**13**在876 cm^{-1} 有一个很弱的谱带,相应的异构体**14**在824 cm^{-1} 有强谱带;**13**在728 cm^{-1} 有强谱带,**14**在此范围出现多个谱带,710(强),725(弱),735(弱)和750(弱) cm^{-1} 。此外,**13**在448 cm^{-1} 为中等强度的谱带,而**14**无此谱带。

全氟环烯烃的环呼吸振动频率 表3列出各类全氟环烯烃的环呼吸振动频率和双键振动频率。全氟环烯烃的环呼吸振动频率比相应的全氟环烷烃为低。对于六元环(**4,18,19**和**20**),环内双键引起的环呼吸振动频率的降低具有加和性,一个双键使频率降低约28 cm^{-1} 。而化合

表 3 全氟环烯烃的环呼吸振动和双键振动频率

化 合 物	环呼吸振动频率 (cm^{-1})	双键振动频率 (cm^{-1})
全氟环丁烯(16)		1794 ^[8]
全氟环戊烯(17)	668	1770
全氟环己烯(18)	660	1735
1, 4-全氟环己二烯 (19)	635	1785
1, 3-全氟环己二烯 (20)	632	1710
全氟环庚烯(21)	680	1726

物 3 与 17 和 5 与 21 比较,则分别降低 13 和 9cm^{-1} .

环内双键振动频率 随着环的增大(16, 17, 18 和 21),环内双键振动频率向低频位移,对于环己二烯,共轭双键(20)振动频率较非共轭双键(19)低 75cm^{-1} . 显然,共轭双键频率的降低是由于电子云的平均分布而削弱了双键的强度所致.

实 验

拉曼光谱用 J-Y T-800 型激光拉曼光谱仪测定. 164-08 型氩离子激光器, 5145 或 4880\AA 为激发线. 光电倍增管为 RCA 31034-04. 所有样品均由相应的环烷烃经 CoF_3 在 360°C 氟化, 产品经分馏, 再经气相色谱分纯. 各种氟代环烯烃由相应的多氟化合物脱 HF 而得.

参 考 文 献

- [1] Brown, J. K.; Morgan, K. J., "Advances in Fluorine Chemistry", Vol. IV, Butterworth & Co. Ltd., London, 1965, p. 253.
- [2] Dollish, F. R.; Fateley, W. G.; Bentley, F. F., "Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds", John Wiley & Sons, New York, 1974, p. 6.
- [3] Miller, F. A.; Hartman, K. O., *Spectrochimica Acta*, 1967, 23A, 1609.
- [4] Venkateswarlu, K.; Warriar, M. K. R., *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 1973, 11, 319.
- [5] Miller, F. A.; Capwell, R. J., *Spectrochimica Acta*, 1971, 27A, 1113.
- [6] Miller, F. A.; Harney, R. M., *Spectrochimica Acta*, 1972, 28A, 1059.
- [7] Wiberg, K. R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, 87, 1070.
- [8] Nielsen, J. R.; El-Sabban, M. Z.; Alpert, M., *J. Chem. Phys.*, 1955, 23, 324.

Raman Spectra of Some Perfluorocycloalkanes and Their Derivatives

Zhu Zi-Ying* Fang Yi-Xing He Da-Jun

Cao Qun-Jian Hu Chang-Ming

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai)

Abstract

Raman spectra of some perfluorocycloalkane, perfluorocycloalkene and their derivatives have been reported. The ring breathing vibrational frequency of perfluorocycloalkane is lower than that of the corresponding cycloalkane. The ring breathing vibrational frequency of perfluorocycloalkene is lowered by $9\sim 56\text{ cm}^{-1}$ than that of the relevant perfluorocycloalkane. The lowering of ring breathing vibrational frequency due to the presence of double bond in perfluorocyclohexene and perfluorocyclohexadiene shows additivity. For the perfluorocyclohexadiene, the vibrational frequency of conjugated double bond is lowered by 75 cm^{-1} as compared with that of the unconjugated one.