

УДК 541.571.3

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Б. М. МИХАЙЛОВ

ИЗОГНУТАЯ («БАНАНОВАЯ») ФОРМА ДВОЙНОЙ УГЛЕРОД — УГЛЕРОДНОЙ СВЯЗИ В ЦИКЛОПРОПЕНЕ

Согласно современным представлениям, в циклопропане обычные углерод — углеродные связи имеют изогнутую («банановую») форму ⁽¹⁻³⁾. На основе принципа максимального перекрывания орбит, Коулсон и Гудвин ⁽²⁾ рассчитали, что отклонение орбит атомов углерода в связи С—С от линии, соединяющей углеродные атомы, составляет $21^{\circ}26'$, т. е. угол между орбитами составляет $102^{\circ}52'$. Тогда угол НСН должен быть равен $117^{\circ}48'$, что расходится с экспериментальным значением $\angle$ НСН только на $2^{\circ}41'$ ⁽⁴⁾. Если исходить из опытных данных по геометрическим параметрам циклопропана ⁽⁴⁾ (С—С $1,5096 \pm 0,0015$ Å, С—Н $1,0888 \pm 0,032$ Å, $\angle$ НСН $115,12 \pm 1,01^{\circ}$), то $\angle \theta$ (рис. 1), т. е. отклонение орбит углерода от линии, соединяющей углеродные атомы, оказывается равным $22^{\circ}20'$ (согласно соотношениям ⁽⁵⁾) и угол между орбитами составляет $104^{\circ}40'$.

В качестве одной из характеристик «банановой» связи может служить ее длина, т. е. длина дуги $\widehat{CC}$ при заданных значениях $\angle \theta$ и хорды (межъядерного расстояния С—С). При $\angle \theta = 22^{\circ}20'$ и С—С = 1,5096 длина банановой связи в циклопропане равна 1,5484 Å. Эта связь образована орбитами углерода с s-характером, равным 0,202, тогда как s-характер орбит углерода в связи с водородом равен 0,298.

Из соотношения (1) ⁽⁶⁾

$$d(\text{C—H}) = (1,127 - 0,132 s) \text{ Å} \quad (1)$$

длина связи С—Н при данном s-характере орбиты углерода должна быть равной 1,088 Å, что находится в согласии с экспериментом.

Циклопропен является также напряженной системой и для описания его молекулярной структуры приложимы представления о напряженных обычных углерод — углеродных связях. Циклопропен, как это было найдено Касаи и др. ⁽⁷⁾, характеризуется структурными параметрами: С—С 1,515 Å, С=С 1,300 Å, С—Н (метиленовые) $1,087 \pm 0,004$ Å, С—Н (винильные) 1,070 Å, $\angle$ НСН = $114^{\circ}42' \pm 10'$ и $\angle$ С=С—Н = $149^{\circ}55'$.

Исходя из величины $\angle$ НСН ($114^{\circ}42'$) и межъядерного расстояния $\text{C}_1 - \text{C}_3$ (1,515 Å), Касаи и др. ⁽⁷⁾ вычислили длину $\widehat{\text{C}_1\text{C}_3}$, т. е. длину банановой обычной связи $\text{C}_1 - \text{C}_3$ (1,574 Å). Благодаря банановой форме обычных связей С—С угол между орбитами C_3 в направлении к C_1 и C_2 ($104^{\circ}59'$) и их s-характер становится почти таким же, как в циклопропане. Однако указанной гибридизации орбит C_3 оказывается недостаточно для стабилизации столь напряженной системы, какой является трехчленный цикл с эндо-двойной углерод — углеродной связью. Из геометрических параметров циклопропена следует, что при банановой форме обычных связей С—С s-характер орбит атомов C_1 и C_2 в направлении к C_3 оказывается недопустимо малым и неспособным обеспечить образование углерод — углеродной связи. Действительно, если принять, что изогнутая связь $\text{C}_3 - \text{C}_1$ является дугой круга, то при $\angle \text{C}_1\text{C}_3\text{B} = 27^{\circ}5'$ (как это вытекает из $\angle$ НСН = $114^{\circ}42'$) угол между орбитами C_1 в направлении к C_2 и C_3 равен $91^{\circ}41'$ ($64^{\circ}36' (\angle \text{C}_2\text{C}_1\text{C}_3) + 27^{\circ}5'$), а $\angle \text{C}_3\text{C}_1\text{H} = 118^{\circ}24'$, поскольку $\angle \text{C}_2\text{C}_1\text{H} = 149^{\circ}55'$ (рис. 2). При таких валентных углах оказывается, что

Длина дуго C_1C_2	$\angle BC_1H$	$\angle BC_1A =$ $= \angle AC_1H$	$\angle C_3C_1A$	$s_{C_1-C_2}$	s_{C_1-H}	$s_{C_1-C_3}$	$s_{C_3-C_1}$	Длина ду- ги C_1-C_3 (средняя)
1,337	$126^\circ 13'$	$116^\circ 53'$	$28^\circ 35'$	0,371	0,371	0,257	0,205	1,576
1,307	$139^\circ 30'$	$110^\circ 15'$	$35^\circ 14'$	0,432	0,432	0,136	0,205	1,592

орбита углерода C_1 (а также C_2) в направлении к атому водорода является почти чистой s -орбитой (s -характер ее равен 0,933), тогда как орбита в направлении к C_3 представляет собой почти чистую p -орбиту (s -характер равен 0,016). Такое нерасализуемое в природе состояние гибридизации орбит углеродного атома могло бы быть изменено путем увеличения $\angle C_3C_1A$, т. е. образованием более изогнутой, более напряженной связи C_1-C_3 . Однако, если $\angle C_3C_1A$ увеличить даже до 40° , то и в этом случае орбита C_1 в направлении к C_3 будет иметь незначительный s -характер (0,072) и тем самым интеграл перекрывания для такой гибридной орбиты останется малым ⁽²⁾.

Существует, однако, вариант гибридизации орбит углерода в тригональном состоянии, при котором их s -характер обеспечивает достаточно прочные связи в напряженной системе циклопропена. Этот вариант заключается в некотором уменьшении углов между орбитами C_1 (C_2) в направлении к C_2 (C_1) и водородным атомом ($149^\circ 55'$), т. е. отклонении орбит углеродных атомов C_1 и C_2 от геометрически их соединяющей линии, при котором двойная углерод — углеродная связь приобретает изогнутую (банановую) форму.

При оценке степени искривления связи $C=C$ следует исходить из имеющихся физических параметров связей C_1-C_2 и $C_1(C_2)-H$. К сожалению, данные по параметрам этих связей не находятся в соответствии друг

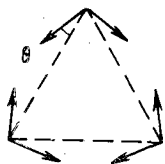


Рис. 1

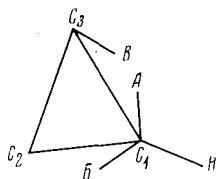


Рис. 2

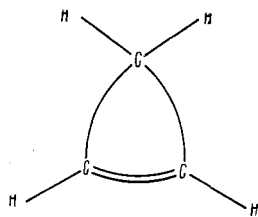


Рис. 3

с другом. Судя по колебательной частоте в и.-к. спектре (1641 см^{-1}), связь $C=C$ близка по своему характеру к связи $C=C$ в этиленовых углеводородах. Если принять длину банановой связи $C=C$ равной $1,337 \text{ \AA}$, т. е. как в этилене, то при хорде равной $1,3 \text{ \AA}$ (межъядерное расстояние C_1-C_2) $\angle C_2C_1B$ оказывается равным $23^\circ 42'$. Тогда $\angle BC_1H = 126^\circ 13'$ и $\angle C_2C_1A = \angle AC_1H = 116^\circ 53'$. При данных значениях углов связей C_1 s -характер орбит C_1 в направлении к C_2 и H равен 0,371 и в направлении к C_3 равен 0,257 (табл. 1). Изображение циклопропена с банановыми связями $C=C$ и $C=C$ представлено на рис. 3.

Вторым критерием молекулярной структуры циклопропена может служить длина связи C_1-H . Из зависимости между длиной связи $C-H$ и s -характером орбиты углерода (уравнение (1)) следует, что s -характер орбиты C_1 в связи с атомом водорода равен 0,432. Близкое к этому значение s -характера орбиты углерода (0,429) получается из эмпирически выведенной зависимости s -характера орбиты углерода в связи $C-H$ от константы спин-спинового взаимодействия J ($C^{13}-H$) (уравнения (2) и (3)) ⁽⁸⁾.

$$s_{C-H} = 0,002 J_{C-H}, \quad (2)$$

$$d(C-H) = 1,1597 - 4,17 \cdot 10^{-4} J_{C-H}. \quad (3)$$

Примем в качестве исходного параметра $s_{C-H} = 0,432$. Тогда находим, что $\angle BC_1H = 139^\circ 30'$ и $\angle BC_1A = \angle AC_1H = 110^\circ 15'$, а s -характер орбиты C_1 в связи с C_2 равен 0,432, а в связи с C_3 0,136. Из угла $C_2C_1B = 10^\circ 25'$ и длины хорды (межъядерное расстояние $C_1 - C_2$) находим, что длина банановой связи $C=C$ равна 1,307 Å. При $\angle C_3C_1A = 35^\circ 14'$ и $\angle C_1C_3B = 27^\circ 5'$ «средняя» длина ординарной банановой связи $C-C$ равна 1,592 Å.

При относительно малом s -характере орбиты углерода C_1 в направлении к C_3 (0,136) банановая связь C_1-C_3 должна быть непрочной и маловероятной, чтобы при таком ее характере циклопропен был бы способен к существованию. Поэтому нам представляется, что приводимое в работе (7) значение длины связи C_1-H (1,070 Å) является заниженным и в действительности эта связь в циклопропене длиннее ($\sim 1,078$ Å). Другими словами, более вероятно, что длина банановой связи $C=C$ в циклопропене близка к длине связи в этилене.

Длина изогнутой ординарной связи $C-C$ в циклопропене значительно превосходит длину обычной ординарной связи $C-C$ в углеводородах и связанная с этим ее сравнительная непрочность проявляется в способности циклопропена реагировать с триаллилбораном с ее разрывом (9).

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
31 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. A. Coulson, W. Moffitt, Phys. Mag., **40**, 1 (1949). ² C. A. Coulson, T. H. Goodwin, J. Chem. Soc., **1963**, 3161. ³ C. A. Coulson, Valence, 1961, Русск. пер., 1965. ⁴ O. Bastiansen, F. N. Fritsch, K. Hedberg, Acta crystallogr., **17**, 538 (1964). ⁵ C. A. Coulson, Victor Henri Memorial Deseer Liege, **15**, 1948. ⁶ Б. М. Михайлов, Tetrahedron, **21**, 1277 (1965); ЖОХ, **36**, № 5, 365 (1966). ⁷ P. H. Kasai, R. J. Myers et al., J. Chem. Phys., **30**, 512 (1959). ⁸ N. Muller, D. E. Pritchard, J. Chem. Phys., **31**, 1471 (1959). ⁹ Yu. N. Bubnov, O. A. Nesmeyanova et al., Tetrahedron Letters, № 24, 2153 (1971).