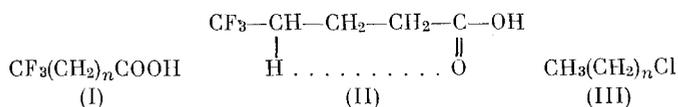


Л. П. ЗАЛУКАЕВ, член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ,
С. А. ОХРЕМЧИК, И. А. АВЕРЬЯНОВА, В. П. ФЕШИН

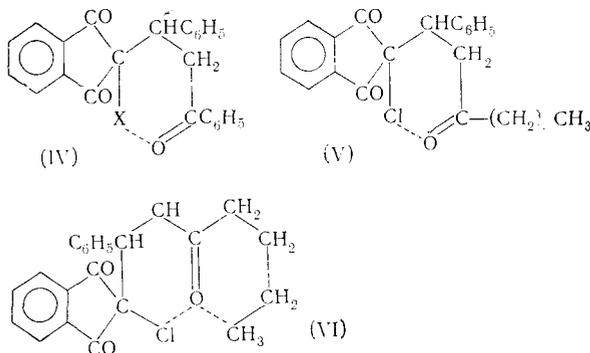
**ПРЯМОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОНИЛЬНОГО КИСЛОРОДА
С АТОМОМ ХЛОРА И МЕТИЛЬНОЙ ГРУППОЙ**

Изучая диссоциацию ω -*n*-трифторметилалканкарбоновых кислот (I) Хенне и Фокс (1) пришли к выводу, что при $n = 3$ между атомом водорода группы CF_3CH_2 и карбоксилем существует полярное взаимодействие непосредственно через пространство обусловленное свернутой конформацией молекулы (II).



Авторы, однако, не учли второй, более естественной возможности взаимодействия через пространство трифторметильной группы с карбоксилем. Существование свернутой конформации и прямого полярного взаимодействия концевых заместителей можно предположить в случае *n*-бутилхлорида, частота я.к.р. Cl^{35} которого выше, чем у соседних членов гомологического ряда $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$ (III). Вто же время у остальных членов этого ряда с нечетным числом n частота я.к.р. ниже, чем у соседних членов с четным значением n . В данном случае *n*-бутилхлорид нарушает регулярную альтернацию * частот я.к.р. Cl^{35} в ряду $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$ (2-4).

Аналогичное взаимодействие через пространство между заместителями X (X = H, Cl, NO_2) и кислородным атомом бензоильной группы наблюдалось в 1,3-дифенил-4-фталилбутаноне-1 (IV) в форме внутримолекулярного к.п.з. (7, 8).



Следовало ожидать наличия внутримолекулярного взаимодействия в молекулах ряда V, где также возможно образование шестичленного цикла с непосредственным взаимодействием между атомами хлора и кислорода,

* Одной из возможных причин этого эффекта является неодинаковое межмолекулярное обменное взаимодействие «четных» и «нечетных» членов гомологического ряда $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$ в твердой фазе (5), так как дипольные моменты газообразных *n*-алкилхлоридов монотонно возрастают по крайней мере до $n = 5$ (6).

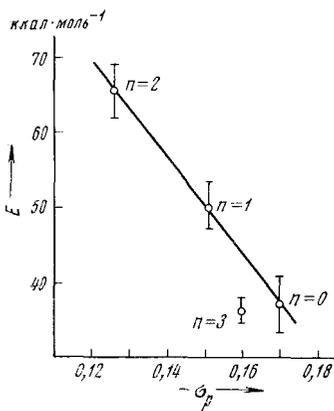


Рис. 1. Корреляция между σ_p -константами Гаммета и энергией активации электропроводности ряда V

Из данных табл. 2 видно, что энергия активации и компенсационно связанная с ней предэкспонента увеличиваются по мере затухания индукционного эффекта заместителей. При $n = 3$ они оказываются на уровне первого члена ряда, как и в случае констант диссоциации трифторметилалканкарбоновых кислот (I) (1). При $n = 0-2$ изменение этих параметров линейно связано с изменением σ_p -констант Гаммета алкильных заместителей (9) (рис. 1). Однако член ряда с $n = 3$ опять-таки отклоняется от общего хода изменения величин E и σ_p .

Если справедливо предположение о взаимодействии между атомом хлора и метильной группой через карбонильную группу, то можно ожидать, что при замене в ряде V при $n = 3$ атома хлора на водород (серия VII) эффект пространственного взаимодействия исчезнет. Характеристики электропроводности соединений ряда VII подтверждают это: величины E и $\lg \sigma_0$ монотонно возрастают (табл. 2).

Параметры электропроводности рассчитаны из температурных зависимостей темнового тока и линейных вольт-амперных характеристик. Для соединений ряда V измерения темнового тока проведены в поликристаллических образцах. Исследуемое вещество помещалось в измерительную ячейку, состоящую из посеребренных электродов и фторопластового цилиндрического изолятора. Измерительная ячейка во время эксперимента находилась в нагревателе вакуумной камеры, температура которого стабилизировалась с точностью $\pm 0,2^\circ$. Все измерения проводились при одном и том же прессующем давлении на образец (100 кг/см²).

Воспроизводимые температурные зависимости темнового тока были получены после длительной тепловой тренировки образцов в вакууме при температуре 70—80°. Остаточное давление в рабочей камере поддерживалось равным 10^{-3} мм в течение всего эксперимента путем непрерывного вакуумирования.

Соединения ряда VII исследовались в другой измерительной ячейке, конструкция которой позволяла обезгаживать вещества в расплавленном

а в случае $n = 3$ — двух циклов со слабой связью между атомом хлора и группой CH_3 через карбонильный кислород (VI).

Полученные нами спектры я.к.р. Cl^{35} при 77° К молекул ряда V с $n = 0-3$ (табл. 1) не противоречат предположению о внутримолекулярном взаимодействии между атомом хлора и метильной группой. При $n = 0-2$ частота я.к.р. Cl^{35} альтернирует, как и во всех других рядах соединений типа $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{Y}$ (X — переменный заместитель, Y — атом с резонирующим ядром) (4), но при $n = 3$ эта альтерниация нарушается (табл. 1). Для этого соединения частота я.к.р. Cl^{35} оказывается ниже, чем можно было ожидать (принимая во внимание эффект альтерниации).

Для независимого подтверждения полученных результатов нами изучена электропроводность соединений ряда V и VII (табл. 2).

Таблица 1

Частоты я.к.р. Cl^{35} хлорпроизводных III и V (ν^{77} Мгц)

n	III	V
0	34,029	36,554
1	32,704 *	36,961
2	32,968	36,750**
3	33,255	36,703
4	33,103	—

* Средняя частота дублета 32,640 и 32,759 Мгц.

** Средняя частота дублета 37,138 и 36,362 Мгц.

Параметры электропроводности соединений рядов V и VII

n	V			VII		
	E, ккал/моль	lg σ_0	$\sigma_{300^\circ\text{K}}$	E, ккал/моль	lg σ_0	$\sigma_{300^\circ\text{K}}$
0	37	8,4	$5 \cdot 10^{-19}$	31	4,6	10^{-18}
1	50	18,0	$6 \cdot 10^{-19}$	34,4	9,2	$2 \cdot 10^{-16}$
2	65,5	30,0	$2 \cdot 10^{-18}$	43,4	13,7	$2 \cdot 10^{-18}$
3	36	11,5	$2 \cdot 10^{-15}$	53,4	19,0	$3 \cdot 10^{-20}$

состоянии (что было неприемлемо для соединений ряда V из-за их разложения при плавлении) путем вакуумирования, после чего вещества кристаллизовались между посеребренными электродами измерительной ячейки в атмосфере аргона.

Для измерения темнового тока применялся электрометрический усилитель УИ-2.

Воронежский государственный университет
им. Ленинского комсомола

Поступило
13 X 1972

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Ненне, С. Фох, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2323 (1951); **75**, 5750 (1953).
² Н. Поорег, Р. Вгау, J. Chem. Phys., **33**, 334 (1960). ³ М. Г. Воронков, В. П. Фешин, Э. И. Попова, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., **1970**, 33. ⁴ М. Г. Воронков, В. П. Фешин, Теоретич. и эксп. хим., **7**, 444 (1971). ⁵ Л. П. Залукаев, Сборн. Электроника и химия в кардиологии, Воронеж, **6**, 97 (1971). ⁶ О. А. Осипов, В. И. Минкин, Справочник по дипольным моментам, М., 1965. ⁷ Л. П. Залукаев, Б. И. Михантьев, Е. А. Залукаева, ДАН, **156**, 1109 (1964). ⁸ Л. П. Залукаев, Е. А. Залукаева, Журн. орг. хим., **4**, 829 (1968). ⁹ Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Ростов, 1966, стр. 85.