

Б. А. ТРОФИМОВ, В. Б. МОДОНОВ,
член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ И СТРОЕНИЕ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

В литературе (¹⁻³) сложилось мнение, что винилалкиловые эфиры (алкоксиэтенны), $\text{CH}_2=\text{CHOR}$, по диэлектрическому поведению мало отличаются от своих насыщенных аналогов. Поэтому метод дипольных моментов (д.м.) до сих пор считался малопригодным для изучения электронных смещений в винилоксогруппе (²). Однако недавно установлено (^{4, 5}), что величины д.м. алкоксиэтеннов (μ) беспрецедентно сильно зависят от строения алкильного радикала R. При этом выполняется корреляция с индукционными константами σ_{R}^* . Причину этого следовало искать в $p-\pi$ -сопряжении и конформационной изомерии, на которые влияет разветвленность радикала (⁴⁻⁷). Но соотношение конформеров едва ли может определяться индукционным эффектом. Поэтому линейная зависимость величин μ и σ_{R}^* могла объясняться либо малой разницей в полярности конформеров (⁴), либо тем, что константы σ_{R}^* для использованных заместителей пропорциональны стерическим константам (⁴). В последнем случае, если полярности конформеров существенно различны, можно ожидать заметных вариаций величин μ в зависимости от строения R (⁴). Как показал анализ температурной зависимости д.м., полярности двух конформаций этоксиэтена действительно весьма различны (⁸).

Таблица 1

Дипольные моменты (μ , D) органоксиэтеннов, $\text{CH}_2=\text{CHOR}$
(в октане 25°)

№	R	Найдено	Лит. данные
1	CH_3	1,00	0,96 (¹³), 1,1 (¹²)
2	$\text{CH}_2=\text{CH}$	1,10	1,06 (¹²), (¹²)
3	C_2H_5	1,19	1,27 (²), 1,19 (⁴)
4	C_3H_7-n	1,19	
5	$\text{C}_3\text{H}_7-изо$	1,47	1,53 (⁴)
6	C_4H_9-n	1,20	1,25 (⁴), 1,25 (¹²), 1,20 (¹²)
7	$\text{C}_4\text{H}_9-изо$	1,14	1,20 (¹²), 1,20 (⁴)
8	$\text{C}_4\text{H}_9-трет.$	1,81	1,84 (⁴)
9	$\text{C}_5\text{H}_{11}-n$	1,22	1,22 (⁴)
10	$\text{C}_5\text{H}_{11}-трет.$	1,84	
11	$\text{C}_6\text{H}_{11}-цикло$	1,64	
12	C_6H_5	1,41	1,10 (²)
13	$(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$	1,85	

Отмеченная структурная зависимость наблюдалась для д.м., измеренных в бензоле, с которым, как и с его производными, алкоксиэтенны специфически взаимодействуют (⁴⁻¹¹). Корректное истолкование указанной зависимости требует исключения возможных вкладов специфической сольватации. С этой целью мы измерили д.м. ряда органоксиэтеннов в октане (табл. 1). Д.м. измерялись на приборе «Диполь» методом биений на частоте 1 мгц. Расчет д.м. производился по формуле Сривастава — Чарандаса (¹³). Полученные результаты показывают, что все ранее найденные за-

кономерности (⁴) остаются в силе и для растворов октана. Сохраняется практически та же зависимость (⁴):

$$\mu = 0,9 - 3,02\sigma^*, \quad r = 0,96, \quad S_0 = 0,08, \quad S_p^* = 0,36,$$

где r — коэффициент корреляции, S_0 — средняя выборочная дисперсия, S_p^* — дисперсия углового коэффициента. Этому уравнению подчиняются только алкоксиэтены (№№ 1, 3—11, табл. 1). Корреляции почти того же качества получаются для стерических и гиперконъюгационных постоянных, что является следствием их сильной линейной связи с константами σ_n^* . В ряду насыщенных эфиров (табл. 2) если и существуют структур-

Т а б л и ц а 2

Дипольные моменты некоторых простых эфиров

№	Эфир	μ, D
1	(CH ₃) ₂ O	1,29 (²), 1,25 (¹²), 1,31 (¹²)
2	CH ₃ OC ₂ H ₅	1,22 (¹²)
3	(C ₂ H ₅) ₂ O	1,27, 1,38 (¹²), 1,16, 1,22 (²)
4	C ₂ H ₅ OC ₃ H _{7-n}	1,16 (¹²)
5	C ₂ H ₅ OC ₃ H _{7-изо}	1,23*
6	(C ₃ H _{7-n}) ₂ O	1,13 (¹²)
7	(C ₃ H _{7-изо}) ₂ O	1,26 (¹²)
8	C ₂ H ₅ OC ₄ H _{9-n}	1,22 (²), 1,22 (¹²)
9	C ₂ H ₅ OC ₄ H _{9-трет.}	1,29**, 1,22*
10	(C ₄ H ₉) ₂ O	1,26, 1,31 (¹²), 1,20 (¹²)
11	(C ₆ H ₅) ₂ O	1,14, 1,15 (¹²)
12	HC≡COC ₂ H ₅	1,98 (^{2,12})
13	HC≡COC ₄ H _{9-n}	2,03 (²)
14	C ₆ H ₅ CH=CHOC ₂ H ₅ -транс	1,69 (¹²)
15	CICH=CHONH ₃ -транс	1,6 (¹²)

* Наши данные, бензол, 25°.

** В октане при 25°, наши данные.

ные вариации величинами, то они очень незначительны и вполне отвечают известным закономерностям (¹³). Из всего этого следует, что сильное влияние строения на д.м. алкоксиэтиленов обусловлено π -составляющей, которая по-разному суммируется с σ -моментами в зависимости от конформации.

В метоксиэтене, существующем преимущественно в виде S -цис-конформера (¹²), π - и σ -составляющие направлены в противоположные стороны. Поэтому в данном случае вполне оправдано оценивать π -составляющую разностью (0,36 D) между моментом диметилового эфира* и наблюдаемым моментом метоксиэтена (как это сделано в работе (¹⁴)). Разумеется, при этом необходимо иметь в виду, что найденная таким образом величина π -момента включает индуцированный π -момент и вклад, обусловленный разницей в моментах связей $C_{sp^2}-O$ и $C_{sp^3}-O$. Однако оценки (¹⁴) дипольных моментов других конформаций сложением π - и σ -векторов в принципе ошибочны, так как не учитывают изменений степени $p-\pi$ -сопряжения (а стало быть, и π -составляющей) из-за нарушения копланарности. В неплоской гош-конформации (угол между плоскостью двойной связи и плоскостью R—O—C равен 90°) π -составляющая должна отсутствовать или, по крайней мере, быть гораздо меньше, чем в плоской. Рассмотрение молекулярной модели показывает, что в такой конформации вектор σ -момента находится под углом ~55° к плоскости двойной связи, а направление его проекции на эту плоскость и связи $C_{sp^2}-O$ совпадают. Для такой модели при наличии π -составляющей, направленной от атома кислорода в сторону терминального углеродного атома винильной группы, наблюдаемое значение д.м. будет всегда меньше σ -вектора (1,3 D), а при отсутствии π -составляющей — равно этой величине. Однако действительные значения д.м. трет.-алкоксиэтиленов, существующих преимущественно в гош-форме

* Хотя, по-видимому, более строго было бы использовать для этого метилэтиловый эфир.

(⁴⁻⁷), и значение, найденное для неплоской конформации этоксиэтена (⁸), значительно выше (на $\sim 0,4-0,5 D$). Таким образом, современные представления о распределении электронной плотности в органооксиэтенах не адекватны реальности и нуждаются в коррекции.

Введем понятие о поперечной поляризации краткой связи. Пусть вектор электрического поля эксцентрично пересекает двойную связь под некоторым углом к ее плоскости. Тогда π -облако, ориентируясь вдоль этого вектора, будет отклоняться к плоскости двойной связи, поляризоваться и скручиваться. При этом возникнет индуцированный момент с тем же направлением, что и внешнее поле, одновременно ухудшатся условия перекрывания p -орбиталей (вклад разрыхляющей орбитали возрастает). Именно такую поляризацию можно ожидать для гош-конформации винилового эфира. Измеряемый дипольный момент этой конформации будет в первом приближении результатом сложения π -индуцированного момента и σ -момента. Таким образом, π -составляющая, действующая в направлении σ -момента, может быть оценена величиной $\sim 0,4-0,5 D$. Наибольшее отклонение от вертикальной оси и наибольшую поляризацию должна претерпевать $2p$ -орбиталь α -углеродного атома винилоксиогруппы. Если отклонение точно соответствует наклону σ -вектора, эта орбиталь станет копланарной с одной из двух sp^3 -электронных пар атома кислорода. В итоге $p-\pi$ -сопряжение в винилоксиогруппе сохранится и для неплоской конформации, хотя, по-видимому, будет ослабленным за счет некоторого «скручивания» π -связи. Эти выводы объясняют спектральные признаки сохранения сопряжения в трет.-органоксиэтенах (⁴⁻⁷), не нашедшие до сих пор приемлемого толкования. Становится понятной также причина устойчивости гош-конформации, несмотря на ожидаемое нарушение сопряжения в ней из-за некопланарности. Понятно, что π -момент в таком случае также оказывается сложной величиной, включающей в себя кроме индуцированной «истинную» π -составляющую (момент, вызванный разделением зарядов вследствие $p-\pi$ -сопряжения).

В алкоксиэтинах (№№ 12, 13, табл. 2) момент, направленный вдоль тройной связи, оцененный по векторной схеме, равен около $1 D$. Однако только на этом основании, не зная разности моментов связей $C_{sp^3}-O$ и $C_{sp}-O$, еще нельзя делать вывод об усилении сопряжения в ацетиленовых эфирах по сравнению с виниловыми. Наблюдаемые значения д.м. транс-1-хлор-2-метокси- и транс-1-фенил-2-этоксиэтепов (№№ 14, 15, табл. 2) выше, чем можно было ожидать, исходя из аддитивной схемы. Это позволяет предполагать усиление $p-\pi$ -сопряжения в этих соединениях.

Таким образом, вопреки утвердившимся представлениям, дипольные моменты очень чувствительны к изменению электронной плотности в винилоксиогруппе и дают принципиально новую информацию об эффектах делокализации в этой системе.

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
27 XI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. P. Smyth, Dielectric Behavior and Structure, N. Y.—London, 1955, p. 298.
² Л. С. Поваров, Усп. хим., 36, 1533 (1967). ³ Б. И. Михантьев, В. Б. Михантьев и др., Некоторые винильные мономеры, Воронеж, 1970, стр. 15. ⁴ Б. А. Трофимов, Автореф. докторской диссертации, Л., 1970, стр. 30. ⁵ Б. А. Трофимов, и др., Реакцион. способн. орг. соед. (Тарту), 6, в. 4 (22), 919 (1969). ⁶ Б. А. Трофимов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1457; 1972, 116. ⁷ Б. А. Трофимов и др., Журн. прикл. спектроскоп., 14, 282 (1971). ⁸ O. N. Vylegjanin, V. V. Modonov, B. A. Trofimov, Tetrahedron Letters, 22, 2243 (1972). ⁹ O. N. Vylegjanin, A. B. Trofimov, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 424. ¹⁰ Б. А. Трофимов, Г. А. Калабин, O. N. Vylegjanin, Реакцион. способн. орг. соед. (Тарту), 8, в. 4 (30), 981 (1971). ¹¹ М. Г. Воронков, А. Я. Дейч, Теоретич. и эксп. хим., 1, 663 (1965); Osterreich. Chem. Ztg., 67, 1 (1966). ¹² O. A. Осипов, В. И. Минкин, А. Д. Гарновский, Справочник по дипольным моментам, М., 1971. ¹³ В. И. Минкин, O. A. Осипов, Ю. А. Жданов, Дипольные моменты в органической химии, Л., 1968. ¹⁴ M. J. Aroney, R. J. W. Le Fevre et al., Austr. J. Chem., 22, 1539 (1969).