

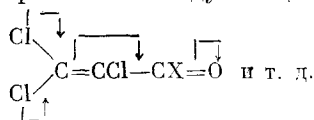
В. П. ФЕШИН, член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ,
В. Д. СИМОНОВ, В. З. ЭСТРИНА, Я. Б. ЯСМАН

**ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ В ПРОИЗВОДНЫХ
ТРИХЛОРЭТИЛЕНА РЯДА $Cl_2C=CClX$ МЕТОДОМ Я. К. Р.**

Изучение перхлорированных органических соединений методом я.к.р. дает весьма ценную информацию о распределении электронной плотности в их молекулах, поскольку индикаторные атомы хлора непосредственно связаны с каждым атомом углеродного скелета. Ценность получаемой информации несколько падает из-за трудностей отнесения частот я.к.р. Иногда сигналы, принадлежащие химически неэквивалентным атомам хлора, перекрываются и спектр я.к.р. представляет собой одну или несколько широких линий, что значительно снижает его информативность. Однако такие неразрешенные спектры встречаются сравнительно редко.

В настоящей работе приводятся результаты исследования методом я.к.р. производных трихлорэтилена ряда $Cl_2C=CClX$ (табл. 1). В табл. 1 приведены также литературные данные для некоторых соединений этого типа. При отнесении частот я.к.р. изученных соединений учитывалась интенсивность линий и их расщепление, а также следующие три закономерности. 1) Частота я.к.р. падает по мере уменьшения числа атомов хлора (n) в группировках $CR_{3-n}Cl_n$ ($R=H$, алкил и т. п.). 2) При одном и том же числе n в группировках $CR_{3-n}Cl_n$, находящихся в данной молекуле, атомы хлора в той из них, которая связана с наиболее электроотрицательным заместителем, имеют наибольшую частоту я.к.р. 3) В соединениях ряда $Cl_2C=CClX$ наибольшая частота я.к.р. Cl^{35} принадлежит атому хлора в группировке $=CClX$, если X — более электроотрицательный заместитель, чем атом хлора ($X \neq F$).

Характер взаимного влияния атомов в молекулах ряда $Cl_2C=CClX$ существенно изменяется при различных значениях X . Так, например, при $X=H$ атом водорода взаимодействует с атомами хлора молекулы $Cl_2C=CClH$ (1) лишь по индукционному механизму. При $X=Cl$ возможно сопряжение между неподеленной парой электронов атомов хлора и π -электронами двойной связи. При $X=CCl=CCl_2$ молекула (13) представляет собой сопряженную систему. При этом характер взаимодействия атомов хлора группировок Cl_2C и $=CClX$ с π -электронной системой молекулы совершенно различен. В молекуле трихлоракролеина возможно сопряжение между концевыми атомами кислорода и хлора



Таким образом, в ряду $Cl_2C=CClX$ при некоторых значениях заместителя X характер его взаимодействия с атомами хлора группировок $Cl_2C=$ и $=CClX$ различен. При других значениях X механизм взаимодействия заместителя с атомами хлора обеих группировок одинаков, но количественно зависит от характера X . Поэтому линейная связь между частотами я.к.р. Cl^{35} атомов хлора группировок $Cl_2C=$ и $CClX$ молекул ряда $Cl_2C=CClX$ должна бы отсутствовать. Однако в действительности для соединений этого ряда наблюдается удовлетворительная линейная корреляция $\gamma_{CClX}^{77} = 2,315 \nu_{Cl_2C}^{77} - 51,057$, $r=0,963$ (рис. 1), что говорит о практически одинаковом механизме влияния заместителей X на атомы хлора в

Спектры я.к.р. Cl^{35} при 77°K (ν^{77}) соединений ряда $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClX}$

№	X	σ_{X}^* (1-2)	ν^{77} , Мгц	с/ш	$\nu_{\text{ср.}}^{77}$, Мгц	$\Delta\nu^{77}$, Мгц	Отнесе-ние **
1*	H	0,49			36,42		2
2*	Cl	2,90			37,59		1
3	CHCl_2	1,94	37,94		38,58	38,27—37,47	4,2
4*	CCl_3	2,65			37,94		1—3
					38,59		2
					38,91		1
					40,43		3
5*	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	0,385			35,97		2
					37,82		1
6*	$(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$	-0,13			35,67		2
					37,70		1
7	$\text{CCl}_2\text{CHClCCl}_3$		37,90	5	37,90		2
			38,295	14	38,29		1
			38,90	6		4,5	4
			39,30	6	39,10		4
			39,80	11	39,80		3
			40,16	13			5
			40,80	5	40,32		5
8	NO_2	3,9	38,78	8		0,4	1
			39,82	10			1
			39,90	8		0,7	2
9	CN	3,6	38,425	21	38,60	0,3	1
			38,782	21		0,3	1
			39,880	21	39,88	0,3	2
10*	HgCl				35,42		2
					37,35		1
11*	HgBr				35,87		2
					37,70		1
12	CHO		37,103	14	37,14		2
			37,179	14			2
			37,402	16			1
			37,548	18			1
			38,473	9	38,02		1
			38,676	8			1
13*	$\text{CH}=\text{CH}_2$	0,40			36,46		2
					37,73		1
14*	COC_6H_5				36,70		2
					37,90		1
15	$\text{CCl}=\text{CCl}_2$		37,362	6	37,66		2,3
			37,968	14		1,1	1—4
			38,215	13	38,10		1,4
16	$\text{CCl}=\text{CClCCl}_3$		37,746	10	37,93		2—4
			38,113	10			2—4
			38,33	7		1,8	1
			38,638	6	38,51		1
			40,390	6	40,61		5
			40,84	6		1,4	5
17	$\text{CCl}=\text{CClCCl}=\text{CCl}_2$		36,920	14	36,92		4,3
			37,924	10	37,39		2,5
			37,488	6		2,0	2,5
			38,034	34	38,19		1,6
			38,512	12			1,6
18	$\text{CCl}=\text{CClCCl}=\text{CCl}_2$		37,286	17	37,29	0,1	3,4
			37,882	14	37,88	0,2	2,5
			38,136	18	38,38	0,15	1,6
			38,522	16		0,15	1,6

* Литературные данные (3).

** Цифры, отвечающие соответствующим частотам, соответствуют нумерации атомов углерода в углеродной цепи $\text{Cl}_2\text{C}=\overset{1}{\text{C}}\overset{2}{\text{C}}\text{ClX}$.

каждой из группировок $\text{Cl}_2\text{C}=\text{}$ и $=\text{CClX}$. Этот механизм является индукционным, так как частоты я.к.р. Cl^{35} атомов хлора обеих группировок удовлетворительно коррелируются с индукционными константами Тафта (σ^*) заместителей X ($\nu_{\text{CClX}}^{77} = 35,827 + 1,019 \sigma^*$, $r = 0,994$; $\nu_{\text{Cl}_2\text{C}}^{77} = 37,599 + 0,419 \sigma^*$, $r = 0,969$) (рис.2).

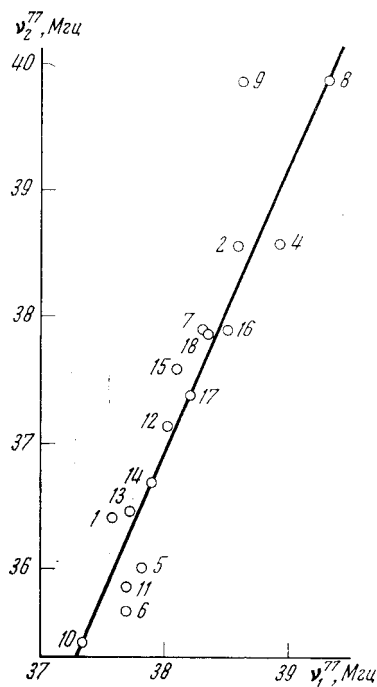


Рис. 1

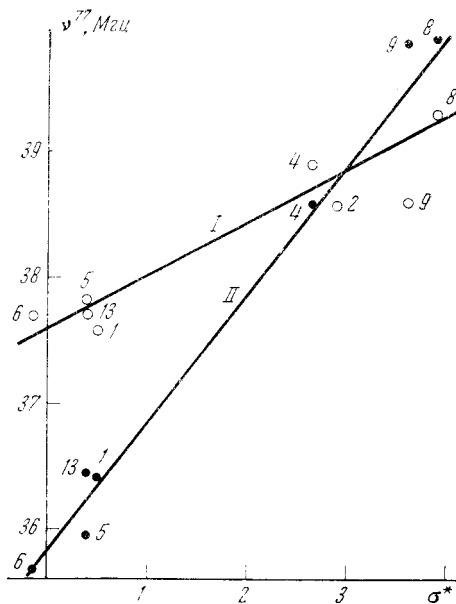


Рис. 2

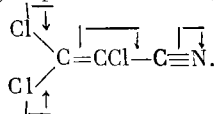
Рис. 1. Корреляция между частотами я.к.р. Cl^{35} атомов хлора в группировках $\text{Cl}_2\text{C}=\text{}$ (ν_1^{77}) и $=\text{CClX}$ (ν_2^{77}) молекул ряда $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClX}$. Здесь и на рис. 2, 3 нумерация точек соответствует номерам соединений в табл. 1

Рис. 2. Корреляция частот я.к.р. Cl^{35} (ν^{77}) атомов хлора в группировках $\text{Cl}_2\text{C}=\text{}$ (I) и $=\text{CClX}$ (II) молекул ряда $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClX}$ с индукционными константами Тафта (σ^*) заместителей X

Существенных отклонений от корреляционной прямой $\nu_{\text{CClX}}^{77} = f(\sigma^*)$ нет, а от корреляционной прямой $\nu_{\text{Cl}_2\text{C}}^{77} = f(\sigma^*)$ отклоняется точка 9 (X=CN). Экспериментальное значение $\nu_{\text{Cl}_2\text{C}}^{77}$ этого соединения на 0,5—0,6 Мгц ниже ожидаемого на основании только индукционного влияния группы CN. Приблизительно на такую же величину точка 9 отклоняется и от корреляционной прямой $\nu_{\text{CClX}}^{77} = f(\nu_{\text{Cl}_2\text{C}}^{77})$. По-видимому,

это обусловлено тем, что частота я.к.р. Cl^{35} атома хлора группировки $=\text{CClX}$ определяется индукционным влиянием группировки CN, а частота атома хлора группировки $\text{Cl}_2\text{C}=\text{}$ понижена вследствие наложения на индукционное влияние группы CN другого электронного эффекта. Возможно, этим эффектом является межмолекулярное взаимодействие или

сопряжение с участием нитрильной группы



Если механизм влияния заместителей X на все атомы хлора молекул ряда $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClX}$ является индукционным, то можно ожидать, что заме-

стителл X и Y должны влиять по индукционному механизму и на все атомы хлора в молекулах ряда $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CClXY}$ (при отсутствии гем-сопряжения между атомом хлора и заместителями X и Y) и $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CXU}$. Следовательно, между частотами я.к.р. Cl^{35} атомов хлора, например, в группировках $=\text{CCl}-$ и CClXY или $\text{CCl}=\text{CXU}$ молекул этих рядов также должна существовать линейная корреляция, что, по-видимому, и наблюдается в действительности (рис. 3).

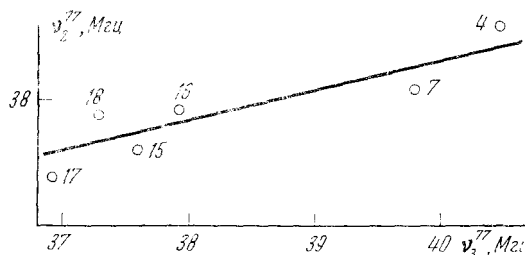


Рис. 3

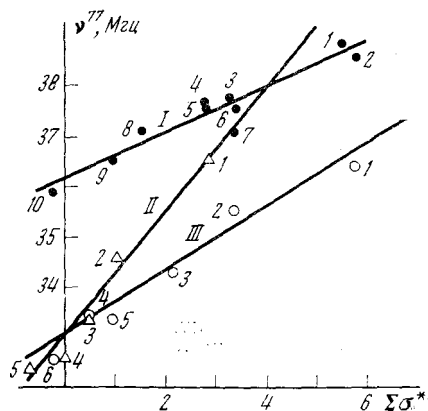


Рис. 4

Рис. 3. Корреляция между частотами я.к.р. Cl^{35} атомов хлора в группировках $=\text{CCl}-(\nu_2^{77})$ и $-\text{CClXY}$ или $-\text{CCl}=\text{CXU}(\nu_3^{77})$ молекул рядов $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClCClXY}$ и $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CXU}$

Рис. 4. Корреляция частот я.к.р. $\text{Cl}^{35}(\nu^{77})$ атомов хлора в молекулах рядов $\text{XUC}=\text{CCl}_2$ (I), $\text{XClC}=\text{CH}_2$ (II) и $\text{XUC}=\text{CHCl}$ (III) с индукционными константами Тафта заместителей X и Y (σ^*). I - X, Y=Cl, CCl_3 (1); Cl, Cl (2); Cl, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (3); $(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ (4); Cl, $(\text{CH}_2)_6\text{Cl}$ (5); Cl, H (6); H, SiCl_3 (7); H, CH_2Cl (8); H, H (9); H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (10). II - X=Cl (1); CH_2Cl (2); H (3); CH_3 (4); $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (5). III - X, Y=Cl, Cl (1); H, Cl (2); Cl, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (3); H, CH_3 (4); H, H (5); H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (6)

Для соединений рядов $\text{CH}_2=\text{CClX}$, $\text{ClCH}=\text{CXU}$ и $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CXU}$ также наблюдается линейная корреляция между частотами я.к.р. Cl^{35} и суммой индукционных констант $\Sigma\sigma^*$ заместителей X и Y (не способных к гем-сопряжению с атомами хлора), несмотря на то, что в молекулах этих рядов возможны различные механизмы взаимодействия заместителей X и Y с атомами хлора (рис. 4) (4).

Полученные данные позволяют прийти к двум альтернативам.

Сопряжение в системах с чередующимися двойными и одинарными связями, а также сопряжение неподеленной пары электронов атома хлора с π -электронами двойной связи в спектрах я.к.р. Cl^{35} не проявляются.

Эффекты сопряжения указанных выше типов в изученных соединениях отсутствуют.

Первое предположение противоречит основным положениям существующей теории я.к.р., а второе — современной теории химического строения. Для разрешения этого противоречия требуются дальнейшие серьезные экспериментальные и теоретические исследования.

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Уфимский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского института
химических средств защиты растений

Поступило
17 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Ростов, 1966. ² М. Г. Воронков, В. П. Фешин, Теоретич. и эксп. хим., т. 7, 444 (1971). ³ Г. К. Семин, Т. А. Бабушкина, Г. Г. Яковсон, Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии. Л., 1972. ⁴ М. Г. Воронков, В. П. Фешин и др., Теоретич. и эксп. хим., т. 10, № 5 (1974).