

В. П. ФЕШИН, член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ,  
С. М. ШОСТАКОВСКИЙ, П. А. НИКИТИН, Т. К. ВОРОПАЕВА,  
А. А. РЕТИНСКИЙ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ  
ЦИКЛОПРОПАНОВОГО КОЛЬЦА МЕТОДОМ Я. К. Р.  $Cl^{35}$**

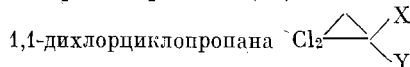
Производные циклопропана продолжают представлять большой теоретический интерес, поскольку остаются невыясненными их электронное строение, особенности передачи электронных эффектов через трехчленный цикл и т. д. Ряд соединений этого типа уже изучен методом я.к.р. (<sup>1-5</sup>).

В настоящем сообщении мы попытались проанализировать на основании данных я.к.р.  $Cl^{35}$  (табл. 1 и 2) давно уже замеченную аналогию между соответствующими производными циклопропана и этилена. С этой целью нами получены спектры я.к.р.  $Cl^{35}$  ряда 2-замещенных 1,1-дихлорциклопропана и некоторых других модельных соединений (табл. 1 и 2). Также использованы имеющиеся литературные данные (<sup>1-5</sup>).

Средние значения частот я.к.р.  $Cl^{35}$  хлорциклопропана и хлорэтилена (хлористого винила) и, в особенности, соответствующих 2-замещенных 1,1-дихлорциклопропана и 1,1-дихлорэтилена очень близки, а в некоторых

Таблица 1

Частоты я.к.р.  $Cl^{35}$  при 77° К ( $\nu^{77}$ ) 2-замещенных



№№ п.п.	X	Y	$\nu^{77}$ , Мгц	$\nu^{77}$ ср., Мгц	Сигнал шум
1	$(CH_3)_3CO$	H	36,431	36,836	5
			37,241		3
2	$C_6H_5OCH_2$	H	36,991	37,079	3
			37,166		4
3	OH	H	36,638	37,080	3
			36,656		4
			36,750		3
			36,816		3
			36,886		3
			37,252		4
			37,286		3
			37,470		3
			37,554		3
			37,554		3
4	$C_6H_5O$	H	37,259	37,305	9
			37,352		9
5	$C_6H_5O$	$C_6H_5O$	37,394	38,607	6
			38,819		8

случаях практически совпадают (табл. 2). Естественно, что между средними частотами я.к.р.  $Cl^{35}$  этих производных циклопропана ( $\nu_1^{77}$ ) и этилена ( $\nu_2^{77}$ ) наблюдается превосходная линейная корреляция ( $\nu_1^{77} = 7,148 + +0,805 \nu_2^{77}$ ;  $r = 0,998$ ) (рис. 1). Близость значений частот я.к.р. соответствующих замещенных циклопропана и этилена указывает на сходство электронного распределения атомов хлора в их молекулах и практически одинаковую превосходность электронного влияния заместителей на атомы хлора через циклопропановое кольцо и этиленовую связь.

Ранее отмечалось, что изменение частот я.к.р.  $\text{Cl}^{35}$  замещенных 1,1-дихлорциклопропана обусловлено чисто индукционным эффектом заместителей<sup>(4)</sup>. Однако на основании имеющихся в то время экспериментальных данных по спектрам я.к.р. это нельзя было утверждать (точки 1–3; 5, 9–11 на рис. 2). Учитывая аналогию ряда физических и химических свойств соответствующих производных циклопропана и этилена (см., например, <sup>(6)</sup>), а также удовлетворительную линейную корреляцию между величинами  $\nu^{77}$  и  $\Sigma\sigma^*$  для соединений рядов  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CXY}$ ,  $\text{ClCH}=\text{CXY}$  и  $\text{ClCH}=\text{CH}_2$

Таблица 2

Частоты я.к.р.  $\text{Cl}^{35}$  при 77° К ( $\nu^{77}$ ) соответствующих производных хлорциклопропана и хлорэтилена

№.№ я.п.	Соединение	$\nu^{77}_{\text{ср}}$ , Мгц	Соединение	$\nu^{77}_{\text{ср}}$ , Мгц
1	$\text{Cl} \triangle$	34,06 <sup>(1)</sup>	$\text{ClCH}=\text{CH}_2$	33,41 <sup>(2)</sup>
2	$\text{Cl}_2 \triangle$	36,61 <sup>(1)</sup>	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}_2$	36,59 <sup>(2)</sup>
3	$\text{Cl}_2 \triangle \text{OC}(\text{CH}_3)_3$	36,84	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHOC}(\text{CH}_3)_3^*$	36,81
4	$\text{Cl}_2 \triangle \text{C}_6\text{H}_5$	36,97 <sup>(5)</sup>	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_5^*$	37,16
5	$\text{Cl}_2 \triangle \text{OC}_6\text{H}_5$	37,30	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHOC}_6\text{H}_5$	37,34 <sup>(2)</sup>

\* ( $\beta, \beta$ -дихлорэтил)-третично-бутиловый эфир синтезирован Э. Ф. Зориной ( $\nu^{77}=37,513; 37,135; 36,531$  и  $36,066$  Мгц), а  $\beta, \beta$ -дихлорэтилбензол — Э. П. Поповой ( $\nu^{77}=38,07; 37,76; 37,10; 36,70; 36,21$  Мгц), которым авторы выражают свою благодарность.

<sup>(7, 8)</sup>, можно ожидать, что частоты я.к.р. 2-замещенных 1,1-дихлорциклопропана будут изменяться в соответствии с индукционными константами заместителей. Однако общая корреляция между константами  $\sigma^*$  и частотами я.к.р.  $\text{Cl}^{35}$  для всего ряда изученных 2-замещенных 1,1-дихлорциклопропана отсутствует (рис. 2). Тем не менее, такая корреляция существует для моно- и дизамещенных 1,1-дихлорциклопропана в отдельности, что, по-видимому, связано с особенностями пространственного взаимодействия заместителей с атомами хлора. Частоты я.к.р.  $\text{Cl}^{35}$  2,2-дизамещенных 1,1-дихлорциклопропана превосходно коррелируются с суммой индукционных констант  $\Sigma\sigma^*$  заместителей ( $\nu^{77}=36,842+0,372 \Sigma\sigma^*$ ;  $r=0,998$ ). Аналогичная корреляция для монозамещенных 1,1-дихлорциклопропана несколько хуже.

Частоты я.к.р.  $\text{Cl}^{35}$  2-замещенных 1,1-дихлорциклопропана хорошо подчиняются линейной корреляции между значениями частот я.к.р.  $\text{Cl}^{35}$  ( $\nu^{77}$ ) соединений ряда  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CXY}$  и суммой индукционных констант Тафта ( $\Sigma\sigma^*$ ) заместителей X и Y ( $\nu^{77}=36,326+0,400 \Sigma\sigma^*$ ;  $r=0,959$  <sup>(7, 8)</sup>) (рис. 2). Это опять-таки подтверждает сходство электронного распределения атомов хлора в молекулах соответствующих членов этих двух рядов и близкую величину проводимости индукционного влияния заместителей X и Y на атомы хлора через циклопропановое кольцо и этиленовую связь\*.

В настоящее время нет возможности сопоставить распределение  $p_x$ - и  $p_y$ -электронов атомов хлора соответствующих соединений циклопропана и этилена из-за отсутствия экспериментальных значений  $\eta$ . В нашем распоряжении имеются величины  $\eta$  (данные микроволновой спектроскопии)<sup>(2)</sup> для атомов хлора лишь двух аналогичных представителей обоих рядов: хлорциклопропана ( $\eta=15,6\%$ ) и хлорэтилена ( $\eta=14,22\%$ ). Эти величины  $\eta$  очень близки, что, по-видимому, должно наблюдаться и для других пар

\* Вопиене естественно, что полной аналогии между соответствующими производными циклопропана и этилена нет. Это подтверждают частоты я.к.р.  $\text{Cl}^{35}$  2,2-дизамещенных 1,1-дихлорциклопропана, которые имеют более высокие значения, по сравнению с соответствующими производными дихлорэтилена (рис. 2).

соответствующих соединений этих рядов. Если к тому же еще учесть, что вклад величины  $\eta$  в значение частоты я.к.р.  $\text{Cl}^{35}$  сравнительно невелик (для спица  $I=3/2$   $\nu=e^2Qq/2(1+\eta^2/3)^{1/2}$ ), а  $s$  — характер атомов хлора в каждом ряду соединений может изменяться незначительно, то практически одинаковая проводимость электронного влияния заместителей на атомы хлора в производных циклопропана и этилена может говорить об одинаковом изменении ионности связи  $\text{C}-\text{Cl}$  в соответствующей паре соединений.

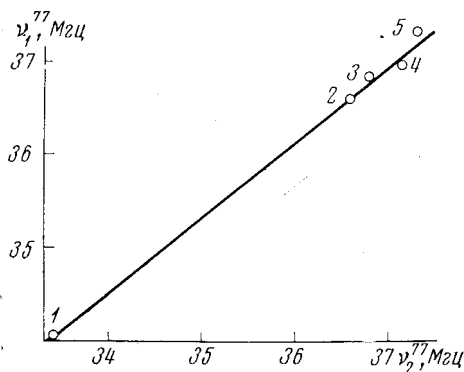


Рис. 1

Рис. 1. Корреляция между частотами я.к.р.  $\text{Cl}^{35}$  соответствующих производных хлорциклопропана ( $\nu_1^{77}$ ) и хлорэтилена ( $\nu_2^{77}$ ). Нумерация точек соответствует номерам соединений в табл. 2

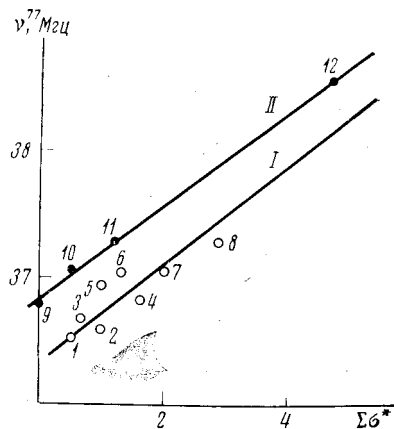


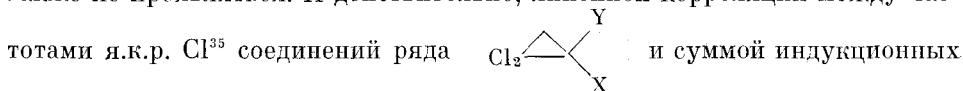
Рис. 2

Рис. 2. Корреляция частот я.к.р.  $\text{Cl}^{35}$  2-замещенных (I) и 2,2-дизамещенных 1,1-дихлорциклопропана (II) с суммой индукционных констант Тафта заместителей ( $\Sigma\sigma^*$ ). I — построена по корреляционному уравнению  $\nu^{77}=f(\Sigma\sigma^*)$  для соединений ряда  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHY}$  (7). I. Y=H; X: 1 —  $\text{CH}_3$ ; 2 — H; 3 —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ; 4 —  $\text{OC}(\text{CH}_3)$ ; 5 —  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; 6 —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$ ; 7 — OH; 8 —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ . II. 9 — X= $\text{CH}_3$ ; Y= $\text{CH}_3$ ; 10 —  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; 11 —  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; 12 —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$

этих рядов. Совпадение проводимости электронного влияния заместителей через трехчленный цикл циклопропана и двойную связь этилена и частот я.к.р.  $\text{Cl}^{35}$  производных этих углеводородов (табл. 2) обусловлено, по-видимому, практически одинаковым типом гибридизации атомов углерода циклопропанового кольца и этиленовой связи. Это хорошо согласуется с электронной структурой циклопропанового кольца, согласно которой все три атома углерода кольца находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и связаны между собой трехцентровыми молекулярными орбиталями (структура Уолша) (9).

Во всех предыдущих исследованиях производных хлорциклопропана методом я.к.р. предполагалось, что циклопропановое кольцо имеет структуру, предложенную Коулсоном и Моффитом (10). Структура Уолша была отвергнута (1, 3-5) потому, что в случае  $sp^2$ -гибридизации атомов углерода в циклопропановом кольце сопряжение неподеленной пары электронов атома хлора с  $\pi$ -электронной системой трехчленного цикла должно было бы повышать порядок связи  $\text{C}-\text{Cl}$  и, следовательно, понижать частоту я.к.р.  $\text{Cl}^{35}$ . В то же время экспериментальные значения частот я.к.р. в производных хлорциклопропана выше, чем в соответствующих хлористых алкилах. Тем не менее, структура Коулсона и Моффита также не исключает способности циклопропанового кольца участвовать в сопряжении с заместителями. Это является одним из ее существенных достоинств (6, 10). Кроме того, частота я.к.р.  $\text{Cl}^{35}$  атомов хлора, связанных с  $sp^2$ -гибридизованными атомами углерода в ненасыщенных углеводородах, всегда выше, чем атомов хлора, связанных с  $sp^3$ -гибридизованными углеродными атомами в со-

ответствующих насыщенных соединениях, несмотря на то что в молекулах ненасыщенных соединений возможно сопряжение неподеленной пары электронов атома с  $\pi$ -электронами двойной связи. И, наконец, спектры я.к.р.  $\text{Cl}^{35}$  замещенных хлорэтилена показывают, что сопряжение в системах с чередующимися двойными и одинарными связями, а также сопряжение неподеленной пары электронов заместителя (в том числе и атома хлора) с  $\pi$ -электронами двойной связи на частотах я.к.р.  $\text{Cl}^{35}$  практически не отражается (<sup>7</sup>, <sup>8</sup>). Вполне естественно, что в спектрах я.к.р.  $\text{Cl}^{35}$  2-замещенных 1,1-дихлорциклопропана сопряжение между неподеленной парой электронов атомов хлора и  $\pi$ -электронов циклопропанового кольца, широко привлекаемое для объяснения различных экспериментальных данных, может также не проявляться. И действительно, линейной корреляции между частотами я.к.р.  $\text{Cl}^{35}$  соединений ряда



констант  $\Sigma\sigma^*$  заместителей X и Y (Y=H) подчиняются все соединения этого ряда, вне зависимости от способности или неспособности заместителей X участвовать в сопряжении с циклопропановым кольцом (рис. 2). Это согласуется со сделанным ранее выводом (<sup>9</sup>), что частоты я.к.р.  $\text{Cl}^{35}$  в хлорпроизводных циклопропана мало зависят от  $\pi$ -электронной плотности циклопропанового кольца.

Все вышесказанное приводит к выводу, что существенно большие значения частот я.к.р.  $\text{Cl}^{35}$  замещенных хлорциклопропанов, по сравнению с соответствующими хлористыми алкилами, не могут служить подтверждением структуры циклопропана, предложенной Коулсоном и Моффитом (<sup>10</sup>), и опровергать структуру Уолша (<sup>9</sup>). Наоборот, структура Уолша, в которой все атомы углерода циклопропанового кольца находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, хорошо согласуется с наблюдаемым соотношением частот я.к.р.  $\text{Cl}^{35}$  этих рядов соединений.

Иркутский институт органической химии  
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило  
24 X 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. E. Todd, M. A. Whitehead, K. E. Weber, J. Chem. Phys., v. 39, 404 (1963).  
<sup>2</sup> Г. К. Семин, Т. А. Бабушкина, Г. Г. Якобсон, Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии, Л., 1972. <sup>3</sup> В. С. Гречишкин, И. В. Мурин и др., ЖФХ, т. 45, 2891 (1971). <sup>4</sup> А. Н. Мурин, И. В. Мурин и др., ЖСХ, т. 13, 531 (1972). <sup>5</sup> А. Н. Мурин, И. В. Мурин и др., ЖСХ, т. 14, 158 (1973). <sup>6</sup> М. Ю. Лукина, Усп. хим., т. 31, 901 (1962). <sup>7</sup> М. Г. Воронков, В. П. Фешин и др., Теоретич. и эксп. хим., т. 10, № 6 (1974). <sup>8</sup> В. П. Фешин, М. Г. Воронков и др., ДАН, т. 218, № 6 (1974). <sup>9</sup> A. D. Walsh, Trans. Farad. Soc., v. 45, 179 (1949). <sup>10</sup> C. A. Coulson, W. E. Moffitt, Phil. Mag., v. 40, 1 (1949).