

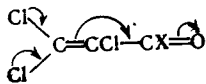
УДК 541.67

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

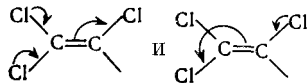
В. П. ФЕШИН, член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ, В. Д. СИМОНОВ,
В. З. ЭСТРИНА, Я. Б. ЯСМАН, Э. Н. ШИТОВА

СПЕКТРЫ Я.К.Р. Cl^{35} ПРОИЗВОДНЫХ ТРИХЛОРАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Согласно представлениям современной теории химического строения органических соединений, в молекулах производных трихлоракриловой кислоты типа $Cl_2C=CClCOX$ возможно сопряжение между концевыми ато-

мами кислорода и хлора  (A) между неподеленной

парой электронов атома X и атомом кислорода $X-\overset{\curvearrowright}{\underset{|}{C}}=O$, а также между ато-

мами хлора  . Заместитель X может взаимодействовать с атомами хлора группировок $=CClC=O$ и $Cl_2C=$ только по индукционному механизму.

Для изучения электронных эффектов, действующих в этих молекулах, мы получили и проанализировали их спектры я.к.р. Cl^{35} (табл. 1).

Частоты я.к.р. Cl^{35} атомов хлора группировок $=CClC=O$ и $Cl_2C=$ соединений ряда $Cl_2C=CClCOX$ сравнительно близки. Поэтому для некоторых из них трудно произвести правильное отнесение частот я.к.р. Тем не менее, в спектрах большинства соединений этого ряда отнесение можно выполнить вполне определенно. Так, например, спектр я.к.р. Cl^{35} метилового эфира трихлоракриловой кислоты ($X=OCH_3$) представляет собой три близкие по интенсивности линии: две перекрывающиеся и одна — отстоящая от них (более, чем на 1,4 Мгц). По виду этого спектра два перекрывающихся низкочастотных сигнала можно приписать атомам хлора в группировке $Cl_2C=$, а одну высокочастотную — атому хлора в группировке $=CClC=O$ (табл. 1). Судя по трехкомпонентному спектру я.к.р. с одинаковыми по интенсивности линиями, вращательная изомерия этого соединения в твердом состоянии отсутствует.

Отнесение частот я.к.р. в спектрах самой трихлоракриловой кислоты и ее этилового бутилового и фенилового эфиров аналогично, т. е. высокочастотная линия принадлежит атому хлора в группировке $=CClC=O$, а более низкие по частоте — атомам хлора в группировке $Cl_2C=$. Спектр я.к.р. Cl^{35} трихлоракриловой кислоты ($X=OH$), как и ее и.-к. спектр (¹), свидетельствует об отсутствии вращательной изомерии молекулы в твердом состоянии.

Значительно труднее отнести частоты в спектре я.к.р. Cl^{35} $Cl_2C=CClCOCl$, который состоит из семи линий. Две наиболее низкочастотные из них (с соотношением интенсивностей $\sim 1:2$ и расщеплением $\sim 0,2$ Мгц) принадлежат атому хлора в группировке $COCl$. Их аномально низкая ве-

Спектры я.к.р. Cl^{35} при 77°K (ν^{77}) производных трихлоракриловой кислоты $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{COX}$

№№ п. п.	X	ν^{77} , Мгц	с/ш	ν^{77} , $\nu^{77}_{\text{ср}}$ Мгц	Отне- сение	№№ п. п.	X	ν^{77} , Мгц	с/ш	ν^{77} , $\nu^{77}_{\text{ср}}$ Мгц	Отне- сение						
1	OH	38,264	20	38,41	CCl_2	7	NH_2	37,930	7	37,93	CCl						
		38,566	20					38,306	8			38,50	CCl_2				
		39,251	18					38,692	8								
2	OCH_3	38,172	17	38,20	CCl_2	8	NHC_6H_5	37,470	6	37,60	CCl						
		38,232	20					37,730	2								
		39,650	20					37,922	8								
3	OCH_2CH_3	38,028	8	38,29	CCl_2			38,002	8	38,12	CCl_2						
		38,548	11					38,106	8								
		39,178	10					38,157	6								
4	$\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	37,888	8	38,24	CCl_2	9	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	38,424	2	37,53	CCl						
		37,974	7					37,532	8			37,93	CCl_2				
		38,513	11					37,809	3								
		38,605	9					38,052	15								
		39,358	12					39,36	CCl			10	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	37,50	3	37,50	CCl
37,898	11	38,20	CCl_2			37,82	5	37,82	CCl_2								
5	OC_6H_5	38,500	11	39,08	CCl	11	H (7)	37,14		37,14	CCl						
		39,076	10					38,02				38,02	CCl_2				
		32,427	15					32,53	COCl					12	C_6H_5 (2)	36,70	
		32,629	22					38,53	CCl					37,90		37,90	CCl_2
		38,426	15														
38,460	20																
6	Cl	38,946	20	39,10	CCl_2			39,074	20	39,10	CCl_2						
		39,074	20														
		39,276	14														

личина ν^{77} обусловлена взаимодействием атомов хлора и кислорода этой группировки, как и в других хлорангиридах ряда XCOCl (2-5). Высоко-частотная часть спектра состоит из двух групп линий. В одной группе па-ходятся три линии, в другой — две. Атому хлора группировки $=\text{CClC}=\text{O}$ принадлежит, по-видимому, дублет, состоящий из сильно перекрывающих-ся линий с приблизительно таким же соотношением интенсивностей, как и в группировке COCl . Два наиболее высокочастотных сигнала триплетной части спектра имеют такое же соотношение интенсивностей и расщепле-ние, как линии, относящиеся к атомам хлора в группировке COCl . Не-сколько ниже по частоте расположена третья интенсивная линия, более широкая, чем две высокочастотных. Триплетная часть спектра, по-види-мому, принадлежит атомам хлора в группировке $\text{Cl}_2\text{C}=\text{}$.

Спектр я.к.р. Cl^{35} хлорангирида трихлоракриловой кислоты позволяет предположить, что в элементарной ячейке кристалла содержится три моле-кулы $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClCOCl}$.

Указанное отнесение частот я.к.р. Cl^{35} в спектре хлорангирида три-хлоракриловой кислоты хорошо согласуется с их температурной зависи-мостью (рис. 1). Температурная зависимость двух наиболее низкочастот-ных линий, принадлежащих кристаллографически неэквивалентным ато-мам хлора в группировках COCl , практически одинакова, как и для линий с $\nu^{77}=38,460$ и $38,426$ Мгц, принадлежащих атому хлора в группировке $=\text{CClC}=\text{O}$. При 123°K интенсивная линия с $\nu^{77}=38,946$ Мгц расщепляет-ся в дублет с соотношением интенсивностей $\sim 1:2$ (рис. 1, линии V и VI). Более слабая из них (VI), равная по интенсивности наиболее высокоча-стотной линии (VIII), при 173°K сливается с соседней высокочастотной интенсивной линией. Температурная зависимость линий VI и VIII одина-кова, так же как и для линий V и VII. Поэтому линии V—VIII следует приписать химически эквивалентным атомам хлора в группировке $\text{Cl}_2\text{C}=\text{}$. В интервале от 123 до 173°K спектр я.к.р. Cl^{35} хлорангирида трихлораак-

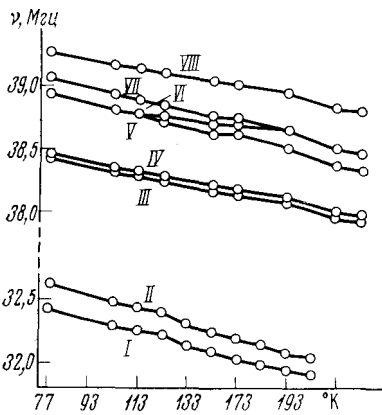


Рис. 1

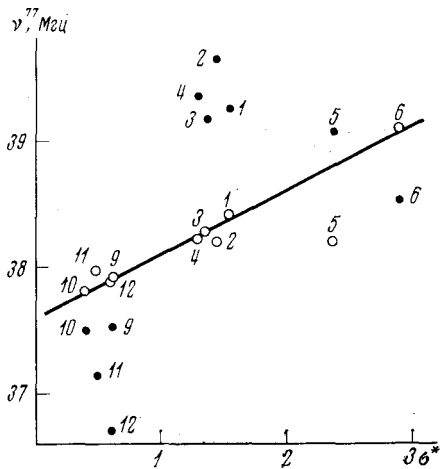


Рис. 2

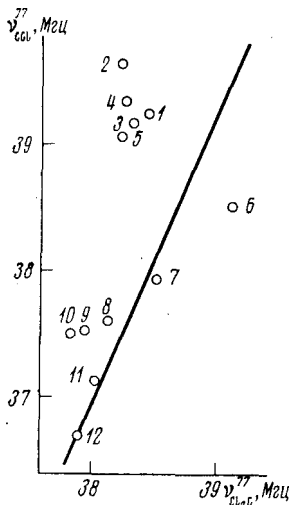


Рис. 3

Рис. 1. Температурная зависимость частот я.к.р. Cl^{35} хлорангидрида трихлоракриловой кислоты $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{COCl}$

Рис. 2. Зависимость между частотами я.к.р. Cl^{35} атомов хлора в группировках $\text{Cl}_2\text{C}=\text{}$ (светлые точки) и $=\text{CClCOX}$ (темные точки) соединений ряда $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClCOX}$ и индукционными константами Тафта (σ^*) заместителей X. Здесь и на рис. 3 нумерация точек соответствует номерам соединений в табл. 1

Рис. 3. Зависимость между частотами я.к.р. Cl^{35} атомов хлора в группировках $\text{Cl}_2\text{C}=(\nu_{\text{Cl}_2\text{C}}^{77})$ и $=\text{CClCO}$ ($\nu_{\text{C-Cl}}^{77}$) соединений ряда $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClCOX}$. Прямая построена по уравнению $\nu_{\text{C-Cl}}^{77} = 2,315 \nu_{\text{Cl}_2\text{C}}^{77} - 51,057$ для соединений ряда $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClX}$ (4)

риловой кислоты состоит из восьми линий. Интенсивность линий I, III, VI и VIII одинакова и находится в соотношении $\sim 1:2$ с равными по интенсивности линиями II, IV, V и VII.

Если в спектрах я.к.р. Cl^{35} эфиров трихлоракриловой кислоты ($\text{X}=\text{OR}$) атомы хлора в группировке $=\text{CClCO}$ имеют более высокие значения частот я.к.р., чем в группировке $\text{Cl}_2\text{C}=\text{}$, то при $\text{X}=\text{NR}_2$ они, наоборот, имеют более низкие значения. Это подтверждается, например, спектром я.к.р. Cl^{35} диметиламида трихлоракриловой кислоты ($\text{X}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$), который состоит из двух широких несимметричных слабо перекрывающихся линий различной интенсивности (табл. 1). Каждая из них, в свою очередь, также представляет собой суперпозицию по крайней мере двух различных по интенсивности сигналов. Судя по большей суммарной ширине и интенсивности высокочастотной группы линий, она принадлежит атомам хлора в группировке $\text{Cl}_2\text{C}=\text{}$, а низкочастотная — в группировке $=\text{CClCO}$.

Спектр я.к.р. Cl^{35} диэтиламида с $\text{X}=\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ представляет собой одну асимметричную широкую линию. Ее высокочастотная часть (с максимумом $\sim 37,82$ МГц) принадлежит атомам хлора в группировке $\text{Cl}_2\text{C}=\text{}$, а более полая низкочастотная часть — в группировке $=\text{CClCO}$.

Спектр я.к.р. Cl^{35} анилида трихлоракриловой кислоты ($\text{X}=\text{NHC}_6\text{H}_5$) состоит из восьми хорошо разрешенных различных по интенсивности линий, приблизительно одинаковых по ширине. Пять из них, по-видимому, принадлежащих атомам хлора в группировке Cl_2C , частично перекрываются.

Наблюдающуюся закономерность в отнесении частот я.к.р. Cl^{35} нельзя объяснить только индукционным взаимодействием группировок COX с атомами хлора, поскольку эти группировки при $\text{X}=\text{OR}$ обладают более слабым, чем атом хлора, индукционным эффектом ($\sigma_{\text{COOR}}^* \ll \sigma_{\text{Cl}}^*$ (°)). Поэтому при $\text{X}=\text{OR}$ частота я.к.р. Cl^{35} атома хлора в группировке $=\text{CClC}=\text{O}$ должна быть ниже, чем в группировке $\text{Cl}_2\text{C}=\text{}$ данного соединения ряда $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClCOX}$, а также ниже, чем частота я.к.р. Cl^{35} $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ ($\nu^{77}=38,579$ МГц (°)), что не соответствует действительности (табл. 1).

Средние значения частот я.к.р. Cl^{35} атомов хлора в группировке $\text{Cl}_2\text{C}=\text{}$ соединений ряда $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClCOX}$ удовлетворительно коррелируются с индукционными константами Тафта заместителей X . Это говорит о преимущественно индукционном механизме влияния заместителей X на атомы хлора в группировке $\text{Cl}_2\text{C}=\text{}$ ($\nu_{\text{Cl}_2\text{C}}^{77} = 37,640 + 0,482 \sigma^*$, $r=0,981$) (рис. 2).

От корреляционной прямой $\nu_{\text{Cl}_2\text{C}}^{77} = f(\sigma^*)$ отклоняется лишь точка, соответствующая молекуле $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClCOOC}_6\text{H}_5$. Частота я.к.р. Cl^{35} атомов хлора в группировке $\text{Cl}_2\text{C}=\text{}$ этого соединения близка частотам я.к.р. остальных соединений ряда $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClCOX}$ при $\text{X}=\text{OR}$. При варьировании заместителей R частоты я.к.р. Cl^{35} этих соединений изменяются незначительно ($\nu_{\text{Cl}_2\text{C}}^{77} = 38,3 \pm 0,1$ МГц) и практически не зависят от характера R .

Корреляция между величинами ν^{77} атомов хлора в группировке $=\text{CClC}=\text{O}$ и индукционными константами σ^* заместителей X в соединениях ряда $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClCOX}$, как и следовало ожидать, отсутствует (рис. 2). Это может быть обусловлено тем, что в молекулах этого ряда на индукционное влияние заместителей X накладывается, по-видимому, взаимодействие группировки COX с атомом хлора группировки $=\text{CClC}=\text{O}$, а также взаимодействие между заместителем X и карбонильным атомом кислорода группировки COX . Взаимодействие последнего типа подтверждается спектрами я.к.р. Cl^{35} соединений ряда XCOCI при $\text{X}=\text{OR}$, NR_2 и Cl (2-5).

Прозводные трихлоракриловой кислоты можно рассматривать и как члены ряда $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClX}$. Но, поскольку характер взаимодействия заместителей COX с атомами хлора в группировках $\text{Cl}_2\text{C}=\text{}$ и $=\text{CClC}=\text{O}$ молекул $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClCOX}$ существенно различается, их частоты я.к.р. Cl^{35} не подчиняются линейной корреляции между частотами я.к.р. Cl^{35} атомов хлора в группировках $\text{Cl}_2\text{C}=\text{}$ и $=\text{CClX}$ соединений ряда $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClX}$ (7) (рис. 3).

На основании спектров я.к.р. изученных соединений трудно выяснить, проявляется ли в них сопряжение между концевыми атомами кислорода и хлора (см. А). Об этом можно будет судить по спектрам я.к.р. Cl^{35} соединений этого ряда, содержащих заместители X , не способные к взаимодействию с карбонильным атомом кислорода группировки COX .

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
8 VII 1974

Уфимский филиал
Всесоюзного научно-исследовательского
института химических средств защиты растений

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. П. Алямкин, Автореф. канд. дисс., Уфа, 1972. ² Г. К. Семин, Т. А. Бабушкина, Г. Г. Якобсон, Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии, Л., 1966. ³ E. A. C. Lucken, Nuclear Quadrupole Coupling Constants, London—N. Y., 1969. ⁴ M. G. Voronkov, V. P. Feshin et al., In: Advances in Nuclear Quadrupole Resonance, v. 2, Pisa, 1974. ⁵ С. А. Петухов, Г. С. Посягин и др., Реакцион. способн. орг. соед., т. 10, в. 3, 37 (1973). ⁶ Ю. А. Жданов, В. П. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Ростов, 1966. ⁷ В. П. Фешин, М. Г. Воронков и др., ДАН, т. 218, № 6 (1974).