

УДК 541.67+541.571.4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. П. ФЕШИН, А. Н. ВОЛКОВ, П. А. НИКИТИН, Р. Н. КУДЯКОВА,
член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ

ИЗУЧЕНИЕ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ АЦЕТИЛЕНА МЕТОДОМ Я.К.Р. Cl^{35}

Согласно сложившейся точке зрения, основанной на квантовохимических представлениях, тройная связь в ацетиленовых соединениях обусловлена перекрыванием одной σ - и двух π -орбиталей от каждого из образующих ее *sp*-гибридизованных атомов углерода. Тем не менее, имеется мнение, что такая модель неудовлетворительно описывает строение и свойства ацетиленов и его производных, и отдается предпочтение другим способам описания тройной связи (см., например, модель «двойного квартета» и т. д. ⁽¹⁾). Общепринятая модель связи $\text{C}\equiv\text{C}$ позволяет предположить, что при нахождении у тройной связи атома с неподеленными парами электронов последние взаимодействуют с ее π -электронами ($p-\pi$ -сопряжение). Спектры я.к.р. Cl^{35} соединений ряда $(\text{CH}_3)_3\text{MC}\equiv\text{CCl}$ позволили заключить, что при $\text{M}=\text{Si}$, Ge и Sn $p-\pi$ -сопряжение заметно выше, чем при $\text{M}=\text{C}$, что объясняется включением в сопряжение вакантных d -орбиталей этих атомов ($p_\pi-d_\pi$ -взаимодействие) ⁽²⁾. Идея о $p_\pi-d_\pi$ -сопряжении между атомом мезоида (Si , Ge , Sn) и тройной связью привлекалась для интерпретации данных исследования соответствующих производных ацетиленов и другими физическими и химическими методами (см., например, ⁽³⁻⁵⁾).

В настоящее время изучены спектры я.к.р. Cl^{35} очень ограниченного числа хлорпроизводных ацетиленов ^(2, 6, 7), причем полученные данные для решения вопросов о структуре ацетиленовых соединений и о влиянии заместителей у тройной связи на связанный с ней атом хлора не привлекались. Лишь в ^(2, 6) предполагается делокализация π -электронов тройной связи по всей системе $\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{M}$ $\leftarrow$ ($\text{M}=\text{C}$, Si , Ge , Sn) и выполнен расчет π -ха-

рактера связи $\text{C}-\text{Cl}$. Для изучения вышеуказанных проблем мы получили спектры я.к.р. Cl^{35} некоторых хлорпроизводных ацетиленов (табл. 1). Полученные нами спектры я.к.р. соединений этого типа, а также приведенные в литературе ^(2, 6, 7) представляют собой дублеты с небольшим расщеплением линий (не более 0,2 Мгц). Исключение составляют синглетные спектры я.к.р. хлорэтиновых производных Si , Ge и Sn ^(2, 6), а также $\text{ClC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ и $\text{ClC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CHONH}_2$ (табл. 1).

Частоты я.к.р. Cl^{35} всех изученных до сих пор хлорпроизводных ацетиленов находятся в диапазоне 38,0–39,8 Мгц (рис. 1). Пределы изменения σ -констант заместителей в этих соединениях достаточно велики, поэтому можно полагать, что частоты я.к.р. Cl^{35} еще не изученных соединений ряда $\text{ClC}\equiv\text{CX}$ будут находиться в этом же частотном диапазоне, т. е. 38–40 Мгц. Между изменением частот я.к.р. Cl^{35} соединений ряда $\text{ClC}\equiv\text{CX}$ и σ -констант заместителей X трудно усмотреть какую-либо закономерность (см. рис. 1). Тем не менее, для соединений, заместители X в которых способны к сопряжению с тройной связью, намечается линейная корреляция $\nu^{77}=38,464+ -0,398\sigma^*$, $r=0,949$ (точки 1–9 на рис. 1). Отсутствие ярко выраженной закономерности в изменении частот я.к.р. Cl^{35} хлорпроизводных ацетиленов не является большой неожиданностью, поскольку имеющиеся в настоящее время данные о влиянии различных электронных эффектов, действующих

в этих молекулах, на их физические и химические свойства (см., например, (8)) весьма противоречивы.

Частоты я.к.р. Cl^{35} соединений рядов $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ и $\text{ClCH}=\text{CHX}$ (рис. 1) увеличиваются при возрастании индукционной константы σ^* заместителей X ($\nu^{77}=33,00+0,425\sigma^*$, $r=0,819$ (9) и $\nu^{77}=33,230+0,811\sigma^*$, $r=0,987$ соответственно), причем частота я.к.р. соединений ряда $\text{ClCH}=\text{CHX}$ возрастает заметно быстрее, чем $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{X}$. Следовало бы ожидать, что для соединений ряда $\text{ClC}\equiv\text{CX}$ будет наблюдаться такая же тенденция, и частота я.к.р. Cl^{35} в этом случае при увеличении значения σ^* будет возрастать еще быстрее. Другими словами, можно было ожидать, что проводимость электронного влияния заместителей на атом хлора будет увеличиваться при переходе от соединений ряда $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ к $\text{ClCH}=\text{CHX}$ и $\text{ClC}\equiv\text{CX}$. Поскольку, как уже отмечалось выше, определенную закономерность в изменении частоты я.к.р. хлорпроизводных ацетилена в зависимости от природы заместителя X пока установить вряд ли возможно, то сравнительно точное сопоставление проводимости электронного влияния заместителей на атомы хлора в этих рядах соединений затруднительно. Однако проводимость в сопоставляемых системах, по-видимому, можно также оценить по диапазону изменения частот я.к.р. в определенном, достаточно большом интервале величин σ -констант заместителей X. Частоты я.к.р. Cl^{35} соединений ряда $\text{ClC}\equiv\text{CX}$ при варьировании величин σ^* от $-1,0$ до $+3,6$ изменяются в диапазоне $38,0-39,8$ Мгц ($\Delta\nu=1,8$ Мгц). Частотный диапазон для соединений рядов $\text{ClCH}=\text{CHX}$ и $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ при том же интервале изменения констант σ^* приблизительно равен $3,7$ и $1,9$ Мгц соответственно. Таким образом, в трех рассматриваемых рядах соединений диапазон изменения частот я.к.р. Cl^{35} для хлорпроизводных ацетилена является наименьшим и близким к таковому для ряда $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{X}$. С этим выводом согласуются и трансмиссионные коэффициенты в уравнениях $\nu^{77}=f(\sigma^*)$ для соответствующих рядов соединений (см. выше). Следовательно, проводимость электронного влияния заместителей через тройную связь является очень незначительной.

Частоты я.к.р. Cl^{35} хлорпроизводных ацетилена значительно выше, чем соответствующих производных этилена и этана, что может быть обусловлено сильно выраженной электроакцепторной способностью тройной связи, понижающей населенность p -орбитали атома хлора. Высокая электроакцепторная способность связи $\text{C}\equiv\text{C}$ подтверждается также сравнительно большими значениями частот я.к.р. Cl^{35} соединений ряда $\text{ClCH}_2\text{C}\equiv\text{CX}$. Так, например, частота я.к.р. Cl^{35} $\text{ClCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ $\nu^{77}=35,812$ Мгц (10), а $\text{ClCH}_2\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ — еще выше: $\nu^{77}=36,058$ Мгц*, в то время как для $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ и $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\nu^{77}=33,455$ и $32,968$ Мгц соответственно

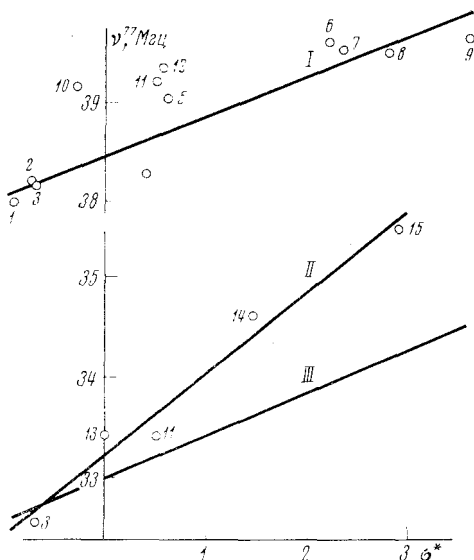
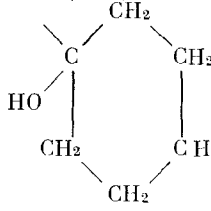


Рис. 1. Корреляция между значениями частот я.к.р. Cl^{35} соединений рядов $\text{ClC}\equiv\text{CX}$ (I), $\text{ClCH}=\text{CHX}$ (II) и $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ (III) (12) и констант σ^* заместителей X. Обозначение точек: X=Sn(CH₃)₃ (1), Ge(CH₃)₃ (2), Si(CH₃)₃ (3), CH=CH₂ (4), C₆H₅ (5), C≡CH (6), J (7), Br (8), CN (9), C(CH₃)₃ (10), H (11), CH₂OH (12), CH₃ (13), OSCH₃ (14), Cl (15)

* Данные настоящей работы.

Частоты я.к.р. Cl^{35} при 77°K (ν^{77}) соединений ряда $\text{ClC}\equiv\text{CX}$

X	ν^{77} , Мгц	Относительная интенсивность сигналов	X	ν^{77} , Мгц	Относительная интенсивность сигналов
C_6H_5	38,939 39,144	1 1	$\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	39,452 39,458	1 4
$\text{CH}=\text{CH}_2$	38,251 38,306	2 1		39,050 39,103	1 1
$\text{CH}=\text{CHOCH}_3$	38,838				
$\text{C}\equiv\text{CH}$	39,607				
$\text{C}\equiv\text{CCl}$	39,140 39,606	1 1			
CH_2OH	39,378 39,384	2 1			

(¹⁰). Изменение частот я.к.р. Cl^{35} при переходе от соединений ряда $\text{ClC}\equiv\text{CX}$ к соответствующим соединениям рядов $\text{ClCH}=\text{CHX}$ и $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ не соответствует изменению электроотрицательности атомов углерода при переходе от sp - ($\chi=3,2$) к sp^2 - ($\chi=2,74$) и sp^3 -гибридизации ($\chi=2,5$) (¹⁰).

Среднее значение частоты я.к.р. Cl^{35} $\text{ClC}\equiv\text{CH}$ ($\nu^{77}=39,21$ Мгц (⁷)) при $\sigma^*_{\text{C}\equiv\text{CH}}=2,18$ (¹¹) подчиняется линейной корреляции между частотами я.к.р. Cl^{35} соединений ряда XCl и индукционными константами σ^* заместителей X ($\nu^{77}=33,23+2,738\sigma^*$, $r=0,912$ (¹²)). Оно практически совпадает с вычисленной по этому корреляционному уравнению величиной ν^{77} ($\nu^{77}=39,20$ Мгц). Эти данные, а также высокие значения частот я.к.р. Cl^{35} хлорпроизводных ацетилена (табл. 1, рис. 1) не согласуются с предположением о сопряжении между неподеленными парами электронов атома хлора и π -электронами тройной связи, которое должно понижать частоту я.к.р. Cl^{35} . С предположением о p - π -сопряжении не согласуется также большая величина химического сдвига F^{19} в производных фторацетилена и т. д. (¹).

Исходя из линейной корреляции между значениями частот я.к.р. Cl^{35} соединений ряда XCl и индукционных констант σ^* заместителей X (¹²), по экспериментальным значениям частот я.к.р. хлорпроизводных ацетилена можно оценить константы σ_{X}^* некоторых заместителей, содержащих тройную связь. Так, например, $\sigma_{\text{C}\equiv\text{CH}}^*=2,3$, $\sigma_{\text{C}\equiv\text{CCl}_3}^*=1,93$. Значения σ_{X}^* можно определить аналогичным образом из корреляционного уравнения $\nu^{77}=f(\sigma^*)$ для соединений ряда ClCH_2X (¹²): $\sigma_{\text{C}\equiv\text{CH}}^*=2,2$, $\sigma_{\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5}^*=2,12$. В обоих случаях константы $\sigma_{\text{C}\equiv\text{CH}}^*$ практически совпадают между собой и с литературными данными ($\sigma_{\text{C}\equiv\text{CH}}^*=2,18$ (¹¹)). Рассчитанные по частотам я.к.р. Cl^{35} константы σ^* заместителей $\text{X}=\text{C}\equiv\text{SCH}_3$ и $\text{C}\equiv\text{SC}_6\text{H}_5$ значительно выше приведенных в литературе, которые являются, по-видимому, ошибочными ($\sigma_{\text{C}\equiv\text{CR}}^*=1,3$, $\sigma_{\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5}^*=1,35$ (¹³)).

Таким образом, спектры я.к.р. Cl^{35} хлорпроизводных ацетилена показывают, что тройная связь обладает сильными электроакцепторными свойствами. Частоты я.к.р. Cl^{35} этих соединений не согласуются с предположением о p - π -сопряжении между неподеленной парой электронов атома хлора и π -электронами связи $\text{C}\equiv\text{C}$. Имеющиеся в настоящее время спектры

я.к.р. Cl^{35} соединений ряда $\text{ClC}\equiv\text{CX}$ не позволяют обнаружить отчетливую закономерность в изменении частот я.к.р. в зависимости от природы заместителя X. Тем не менее они указывают на очень незначительную проводимость электронного влияния заместителей на атомы хлора через тройную связь.

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
6 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Дале, В сб.: Химия ацетиленовых соединений, ред. Вийе, М., 1973. ² W. Zeil, B. Naas, Zs. Naturforsch., В. 23а, 2011 (1968). ³ Л. К. Лунева, Усп. хим., т. 36, 1140 (1967). ⁴ Е. А. Гасилов, Д. Н. Шигорин, Усп. хим., т. 42, 1353 (1973). ⁵ Э. С. Петров, М. И. Терехова и др., ДАН, т. 211, 1393 (1973). ⁶ W. Zeil, Angew. Chem., v. 76, 654 (1964). ⁷ P. Gerber, H. Labhart, E. Kloster-Jensen, Helv. chim. acta, v. 54, 2030 (1971). ⁸ T. B. Grindley, K. F. Johnson et al., J. Chem. Soc., Perkin II, 1974, 276. ⁹ Г. К. Семин, Т. А. Бабушкина, Г. Г. Якобсон, Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии, Л., 1972. ¹⁰ С. С. Бацанов, Усп. хим., т. 37, 778 (1968). ¹¹ Дж. Барлин, Д. Д. Перрен, Усп. хим., т. 37, 1313 (1968). ¹² И. П. Бурыков, М. Г. Воронков, Coll. Czech. Chem. Commun., v. 32, 830 (1967). ¹³ Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Ростов, 1966.