

УДК 541.67+547.288+547.298+547.398

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ, В. П. ФЕШИН,
А. Н. МИРСКОВА, Н. И. БЕРЕСТЕННИКОВ, Б. А. ШАЙНЯН

**СПЕКТРЫ Я.К.Р. Cl^{35}N -(β , β -ДИХЛОРВИНИЛ)-АМИДОВ
МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И РАСЧЕТ
ЧАСТОТ Я.К.Р. N-(β , β -ДИХЛОРВИНИЛ)-АЦЕТАМИДА
МЕТОДОМ МО ЛКАО**

Нами изучены спектры я.к.р. Cl^{35} некоторых N-(β , β -дихлорвинил)-амидов монокарбонновых кислот $\text{XCONHCH}=\text{CCl}_2$, где X — алкил, арил (табл. 1). По данным расчета молекулы N-(β , β -дихлорвинил)-ацетамида методом МО ЛКАО ССП вычислены ее частоты я.к.р. и сопоставлены с экспериментально найденными значениями ν^{77} . Квантовомеханический расчет * выполнен в приближении ППДП/2 с включением всех валентных электронов. Используемые при этом длины связей и углы между ними представлены на рис. 1. Атомы хлора заданы в *spd*-базисе.

Таблица 1

Частоты я.к.р. Cl^{35} при 77° К (ν^{77}) соединений ряда $\text{XCONHCH}=\text{CCl}_2$, их средние значения $\nu_{\text{ср}}^{77}$ и величина расщепления линий $\Delta\nu^{77}=\nu_{\text{н}}-\nu_{\text{в}}$ ($\nu_{\text{в}}$ и $\nu_{\text{н}}$ — высокочастотная и низкочастотная линии соответственно)

№	X	ν^{77} , Мгц	$\nu_{\text{ср}}^{77}$, Мгц	$\Delta\nu^{77}$, Мгц
1	C_6H_5 *	36,360 37,383	36,87	1,02
2	$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	36,760 37,230	36,99	0,47
3	$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	36,384 37,474	36,93	1,09
4	$n\text{-BrC}_6\text{H}_4$	36,170 36,615 37,378	36,94	1,10
5	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4$	37,606 34,645 36,520	37,03	1,02
6	CH_3 **	37,541 36,640	37,09	0,90
7	CH_3CH_2	37,544 35,948 37,425	36,69	1,48

* Приведенные в (3) спектры я.к.р. Cl^{35} квадруплетны, причем при $\text{X}=\text{CH}_3\text{CH}_2$ среднее значение частоты я.к.р. Cl^{35} в точности совпадает с полученными нами, а при $\text{X}=\text{C}_6\text{H}_5$ — несколько выше.

** Приведенный в (3) спектр я.к.р. Cl^{35} совпадает с полученным нами.

Частоты я.к.р. Cl^{35} N-(β , β -дихлорвинил)-амидов находятся в том же диапазоне, что и других соединений ряда $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CXY}$ (1, 2). Спектры я.к.р. изученных соединений, как правило, дублетны, за исключением спектра $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CONHCH}=\text{CCl}_2$, который является квадруплетным. Расщепление

* Расчет выполнен на ЭВМ БЭСМ-6 В. А. Шагуном по программе, предоставленной В. И. Минкиным, которым авторы выражают свою благодарность.

линий в спектрах я.к.р. большинства N-(β,β-дихлорвинил)-амидов составляет приблизительно $1,0 \pm 0,1$ Мгц, а $C_2H_5CONHCH=CCl_2$ — 1,48 Мгц (табл. 1). Практически одинаковая величина расщепления линий в спектрах я.к.р. Cl^{35} n- $XC_6H_4CONHCH=CCl_2$ (X=H, CH_3O , Cl, Br) может говорить об одинаковой конформации этих молекул в кристаллическом состоянии. Большая величина расщепления, по-видимому, не может быть обусловлена межмолекулярным взаимодействием одного из атомов хлора группировки $Cl_2C=$ с атомами кислорода или азота, так как большинство спектров изученных соединений дублетны, тогда как в случае межмолекулярного взаимодействия они должны были бы быть более мультиплетными. Наиболее вероятной причиной большого расщепления линий является неодинаковое внутримолекулярное взаимодействие каждого из атомов хлора. Это согласуется, например, с существенным различием частот я.к.р. Cl^{35} в однокомпонентных спектрах цис- и транс- $ClCH=CHONH_2$ ($\nu^{77}=34,219$ и $35,003$ Мгц соответственно) *.

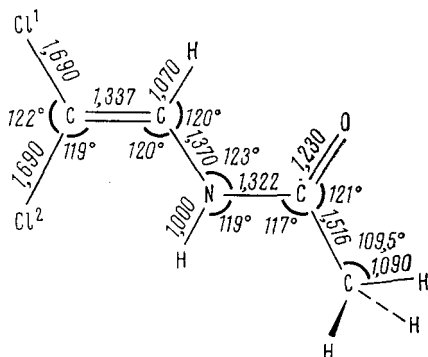


Рис. 1. Структура I молекулы N-(β,β-дихлорвинил)-ацетамида

венно) *, с синглетным спектром я.к.р. Cl^{35} ($n-C_4H_9O$) $_2C=CCl_2$ ($\nu^{77}=38,9$ Мгц, $\Delta\nu=1,0$ Мгц) * и т. д.

В молекулах N-(β,β-дихлорвинил)-амидов группировки $Cl_2C=CHN<$ и $>NCOX$ плоские. Для этих молекул можно предположить одну из двух конформаций, обусловленных вращением плоских группировок вокруг связи $-C-N$. Молекула N-(β,β-дихлорвинил)-амида, находящаяся в одной из возможных конформаций (I) — плоская ⁽³⁾ (рис. 1), а в другой возможной конформации (II) группировка $XCON<$ выведена из плоскости молекулы на угол $0^\circ < \alpha < 180^\circ$. В каждой из этих конформаций один из атомов хлора находится достаточно близко к атому азота (а в форме II — и кислорода), что и может обуславливать большое расщепление линий в спектрах я.к.р. изученных соединений. Ряд экспериментальных данных свидетельствует, что молекулы N-(β,β-дихлорвинил)-амидов существуют в виде конформеров I. Так, например, их и.-к. спектры указывают ⁽³⁾ на сопряжение неподеленной пары электронов атома азота с π-электронами дихлорвинильной и карбонильной групп, что возможно только в случае плоской конфигурации этих молекул (I). С этими экспериментальными данными согласуются результаты квантовомеханического расчета N-(β,β-дихлорвинил)-ацетамида ($CH_3CONHCH=CCl_2$), который показывает, что энергия этой молекулы, находящейся в конформации (I), приблизительно на 13 ккал/моль ниже, чем для конформера (II) (при расчете принималось, что в конформации II молекулы N-(β,β-дихлорвинил)-ацетамида плоскости, в которых

находятся группировки $Cl_2C=CHN<$ и $>NCO$, расположены под углом $\alpha=90^\circ$ друг к другу). По-видимому, конформация I является наиболее вероятной. Тогда большое расщепление линий в спектрах я.к.р. Cl^{35} N-(β,β-дихлорвинил)-амидов можно объяснить внутримолекулярным взаимодействием одного из атомов хлора с атомом азота.

* Данные настоящей работы.

Таблица 2

Величины населенностей p_x , p_y и p_z -орбиталей атомов хлора (N_x , N_y и N_z соответственно), констант квадрупольного взаимодействия (e^2qQ), частот я.к.р. (ν) и параметров асимметрии (η) в молекуле N-(β,β -дихлорвинил)-ацетамида (структуры I и II). Обозначения атомов хлора согласно рис. 1

Рассчитанные величины	Структура I		Структура II	
	Cl ¹	Cl ²	Cl ¹	Cl ²
N_x	1,9801	1,9794	1,9755	1,9744
N_y	1,9854	1,9836	1,9860	1,9861
N_z	1,1229	1,1358	1,1248	1,1235
e^2qQ , Мгц	94,360	92,806	93,934	94,026
ν , Мгц	47,180	46,403	46,967	47,013
η , %	0,018	0,020	0,009	0,007

Выполненный нами квантовомеханический расчет молекулы N-(β,β -дихлорвинил)-ацетамида позволяет вычислить величину расщепления линий в спектре я.к.р. этого соединения и отнести экспериментальные значения частот я.к.р. к атомам хлора в цис- и транс-положениях.

Из полученной при расчете методом МО ЛКАО ССП матрицы плотности населенностей а.о. определена населенность p -орбиталей атома хлора N_x , N_y и N_z (табл. 2). Исходя из полуэмпирической теории Таунса и Дейли (¹), вычислены величины констант квадрупольного взаимодействия (e^2Qq) и параметры асимметрии градиента электрического поля атома хлора (η) в молекуле $\text{CH}_3\text{CONHCH}=\text{CCl}_2$ (табл. 2). Поскольку величина η для атомов хлора в этой молекуле практически равна нулю (табл. 2), частота я.к.р. связана с e^2Qq соотношением $\nu=e^2Qq/2$ (¹). Так как квантовомеханический расчет не дает абсолютной величины частоты я.к.р. Cl^{35} по вполне понятным причинам, то не удивительно, что теоретически найденные (табл. 2) и экспериментальные значения частот я.к.р. (табл. 1) не совпадают. Рассчитанные величины частот я.к.р. для цис- и транс-атомов хлора в молекуле $\text{CH}_3\text{CONHCH}=\text{CCl}_2$, находящейся в наиболее вероятной конформации I, существенно различаются ($\Delta\nu=0,78$ Мгц). Это различие близко к экспериментальной величине расщепления линий в спектре я.к.р. Cl^{35} указанного соединения ($\Delta\nu=0,90$ Мгц). В противоположность этому, рассчитанные значения частот я.к.р. атомов хлора молекулы $\text{CH}_3\text{CONHCH}=\text{CCl}_2$, находящейся в конформации II, очень близки ($\Delta\nu=0,05$ Мгц). Полученные данные хорошо согласуются с предположением о внутримолекулярной природе расщепления линий в спектрах я.к.р. изученных соединений и о плоской конфигурации их молекул.

Проведенный расчет показывает, что атому хлора, находящемуся в цис-положении к атому азота, в дублетных спектрах соединений ряда $\text{XCONHCH}=\text{CCl}_2$ принадлежит более низкая частота я.к.р. Большое расщепление линий в спектрах я.к.р. Cl^{35} N-(β,β -дихлорвинил)-амидов обусловлено существенным различием в населенности p_z -орбиталей атомов хлора (табл. 2).

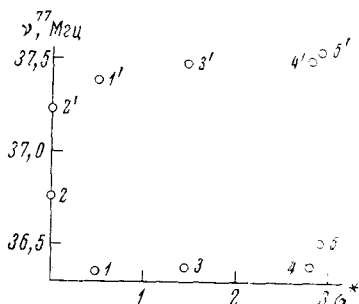


Рис. 2. Величины частот я.к.р. Cl^{35} (ν^{77}) соединений ряда $n\text{-XCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}=\text{CCl}_2$, отложенные относительно индукционных констант σ^* заместителей X. Номера точек на рисунке соответствуют нумерации соединений в табл. 1

Средние значения частот я.к.р. Cl^{35} изученных соединений ряда $n\text{-XC}_6\text{H}_4\text{CONHCH=CCl}_2$ остаются практически постоянными при любых значениях X ($\nu^{77}=36,95\pm 0,08$ Мгц), а соединений XCONHCH=CCl_2 — близки им (табл. 1). Это обусловлено тем, что влияние заместителей X на атомы хлора практически не передается по разделяющим их связям, число которых достаточно велико. Частоты я.к.р. Cl^{35} высокочастотных и низкочастотных линий в спектрах соединений ряда $n\text{-XC}_6\text{H}_4\text{CONHCH=CCl}_2$ (табл. 1) изменяются сравнительно незначительно при варьировании заместителей X. Тем не менее, частоты высокочастотных линий в спектрах я.к.р. этих соединений изменяются в соответствии с их индукционными константами σ^+ . Таким же образом изменяются и частоты я.к.р. низкочастотных линий, за исключением $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHCH=CCl}_2$ (рис. 2).

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
10 VI 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. П. Фешин, М. Г. Воронков и др., ДАН, т. 218, 1400 (1974). ² Г. К. Семин, Т. А. Бабушкина, Г. Г. Якобсон, Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии, Л., 1972. ³ А. С. Атавин, А. Н. Мирскова, Э. Ф. Зорина, Журн. орг. хим., 1389 (1973). ⁴ С. Н. Townes, В. Р. Dailey, J. Chem. Phys., v. 17, 782 (1949).