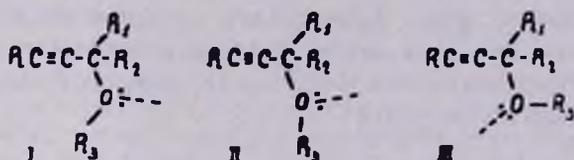


УДК 543.422.4+547.314.2

О ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОМ ПРОСТРАНСТВЕННОМ
 ВЗАИМОДЕЙСТВИИ $p\pi$ -ОРБИТ В НЕКОТОРЫХ
 ЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

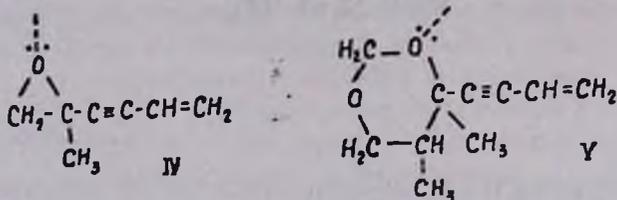
В ходе систематического исследования ИК спектров ацетиленовых соединений с целью изыскания единой корреляции между реакционной способностью и интенсивностью полос поглощения тройной связи обнаружено, что у некоторых производных ацетилена нижеприведенного типа, по сравнению с алкилзамещенными ацетиленами, наблюдается неожиданно сильное понижение интенсивности (примерно на один порядок) и частот (примерно на 30—50 $см^{-1}$) ИК поглощения ацетиленовой связи:



$R = \text{CH} = \text{CH}_2$; $\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$; $R_1, R_2 = \text{алкил};$
 циклоалкил; $R_3 = \text{CH}_3$; $\text{C}_4\text{H}_9, \text{COCH}_3$

Наблюдаемому явлению невозможно дать удовлетворительное объяснение, исходя только из электронных эффектов заместителей. С другой стороны, несущественное изменение интенсивности поглощения тройной связи указанных соединений в разбавленных растворах, исключающее различного рода межмолекулярные взаимодействия, дает основание предположить существование пространственного внутримолекулярного взаимодействия свободных пар электронов кислорода с электронным облаком тройной связи.

В осуществлении указанного взаимодействия, несомненно, существенную роль должно играть пространственное расположение заместителя R_3 в формах I—III. Из формулы видно, что для внутримолекулярного взаимодействия необходимо пространственное расположение заместителей по II и III типу. Действительно, подтверждением этого факта служит полученный нами коэффициент поглощения тройной связи в соединениях типа IV, V, для которых в ИК спектре получена частота с дублетным расщеплением, IV $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2218, 2246 $см^{-1}$ ($\epsilon = 9,14$); V $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2195, 2220 $см^{-1}$ ($\epsilon = 3,4, 2,2$).



Различие коэффициентов поглощения соединений IV и V является следствием разного напряжения эпоксидного и 1,3-диоксанового циклов, а также отличия валентных углов $\equiv\text{C}-\text{C}-\text{O}$, приводящих к различной ориентации свободных пар электронов в кислороде по отношению к тройной связи. Поэтому для эпокисоединений IV интенсивность примерно в 2,5 раза больше, чем для 1,3-диоксанов (V), характеризующихся большим вкладом свободных пар электронов во взаимодействие с π -электронами тройной связи. Кроме того, вычисленное расстояние между кислородом и ацетиленовым углеродом в соединениях I—V, составляющее примерно $2,63 \text{ \AA}$, также дает основание считать внутримолекулярное пространственное взаимодействие возможным.

Как показывают наши исследования, внутримолекулярные взаимодействия указанного типа наблюдаются и в соединениях, подобных приведенным, содержащих вместо кислорода другие гетероатомы, имеющие свободные пары электронов.

Ереванский государственный университет.

Институт органической химии
АН Армянской ССР (Ереван)

А. В. МУШЕГЯН

Ш. О. БАДАНЯН,
Ф. С. КИНОЯН,
Н. О. ЗУЛУМЯН

Поступило 29 XII 1970