

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422.4+547.316.4

ОБ ИНТЕНСИВНОСТИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПОЛОС  
ПОГЛОЩЕНИЯ ИК СПЕКТРОВ НЕКОТОРЫХ ВИНИЛ- И  
АЛЛИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. В. МУШЕГЯН и Ф. С. КИНОЯН

Ереванский государственный университет,  
Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 2 IX 1970

Исследованием интенсивностей кратных связей получены экспериментальные значения мольного погашения двойных и тройных связей некоторых сопряженных винил- и аллилацетиленовых карбинолов, хлоридов, бромидов и ацетоксисоединений.

Показано, что интенсивность тройной связи сильно зависит от характера замещенных групп; если у третичного углерода находится атом с неподеленной парой электронов, наблюдается сильное пространственное экранирование тройной связи.

Дано возможное объяснение этого эффекта.

Табл. 1, библиограф. ссылок 14.

Как известно, интенсивность ИК и КР спектров поглощения зависит от изменения дипольных моментов и поляризуемости групп, характеризующихся определенным распределением электронных плотностей, а также от геометрического строения данного соединения.

В литературе немало работ, посвященных изучению связи между реакционной способностью винилацетиленовых соединений и их ИК и КР спектрами, показывающих, что интенсивность поглощения двойных и тройных связей сильно зависит от электронного эффекта заместителей в винилацетиленовых углеводородах [1, 2, 3]. Так, например, электронодонорные свойства алкильных заместителей, находящихся в различных положениях винилацетиленовых систем, приводят к изменению интенсивности ИК полос ацетиленовых и винильных групп [1, 2].

Было найдено, что наличие электроноакцепторных атомов или групп как в ацетиленовых [4], так и винилацетиленовых и диацетиленовых системах [5], приводит к сильному увеличению интенсивности ИК поглощения кратных связей. Аналогичное явление наблюдается также у алкенилацетиленовых соединений, содержащих электроноакцепторные заместители, в то время как изомерные этинилацетиленовые соединения характеризуются слабыми полосами поглощения тройной связи. Наблюдаемое явление хорошо согласуется с экспериментальными данными относительно избирательного присоединения различных реагентов по отдельным кратным связям [1, 2].

Сильное изменение интенсивности кратных связей наблюдается также в тех случаях когда в  $\alpha$ -положении относительно ацетиленовой или винильной группы находится атом с неподеленной парой электронов [6, 7]. Расчет электрооптических параметров таких систем приводит авторов к заключению, что имеет место взаимодействие меж-

ду неподделенными парами электронов с  $\pi$ -связью, приводящее к перераспределению электронной плотности.

В ранее опубликованных работах [8,9] нами было обнаружено, что при полимеризации ряда винилацетиленовых карбинолов с увеличением объема алкильных групп у третичного углерода энергия водородных связей уменьшается. Одновременно нами наблюдалось, что наличие карбинольной группы в винилацетиленовых системах сильно уменьшает интенсивность поглощения тройной связи. Следовательно, можно предположить, что энергия водородных связей является не только функцией стерических факторов, но и полярности гидроксильных групп, влияющей также на интенсивность кратной связи. В пользу этого предположения говорит и тот факт, что дипольные моменты ряда винилацетиленовых карбинолов [10] меняются незначительно при варьировании заместителей от метила к циклогексилу.

Из вышесказанного следует, что исследование интенсивности ИК полос поглощения кратных связей в винил- и аллилацетиленовых карбинолах, хлоридах, эфирах и ацетатах даст возможность объяснить так называемый эффект экранирования кратных связей, который тесно связан с реакционной способностью винилацетиленовых систем.

### Экспериментальная часть

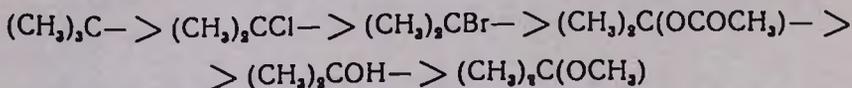
Работа выполнена на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре Hitachi —225. Спектральная ширина щели в областях 3000—3,15, 1700—2,85, 700—3,43  $см^{-1}$ . Интенсивность поглощения была определена по максимуму и минимуму полос пропускания, при помощи которых найдены коэффициенты мольного погашения отдельных групп.

### Обсуждение результатов

Результаты, приведенные в таблице, характеризуют основные частоты поглощения, а также мольные коэффициенты погашения, относящиеся к  $C-H$ ,  $C=C$  и  $C\equiv C$  группам в винил- и аллилацетиленовых соединениях. Как видно из приведенных данных, частоты колебаний ацетиленовой и винильной группировок мало зависят от характера замещающих радикалов. Однако сопряжение сильно влияет на частоту винильной группы, которая снижается в пределах 30—40  $см^{-1}$ , а для ацетиленовой связи смещение составляет 30—50  $см^{-1}$ .

Более интересные закономерности получаются при сопоставлении интенсивностей кратных связей. Если принять за стандарт интенсивность ацетиленовой и винильной групп в *трет*-бутилвинилацетиле (XVII), то для всех сопряженных карбинолов получается сильное понижение интенсивности, которое изменяется в пределах от двух до трех единиц. Примерно такие же значения интенсивности получаются для метокси- и ацетоксигрупп, а для хлор- и бромзамещенных сопряженных систем интенсивность ацетиленовой связи чуть завышена. Интенсивность уменьшается в ряду:

№ соединения	Соединение	$\nu_{\text{C-H}}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\epsilon$ , д/моль·см	$\nu_{\text{C-H}}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\epsilon$ , д/моль·см	$\nu_{\text{C-H}}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\epsilon$ , д/моль·см	$\nu_{\text{C-C}}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\epsilon$ , д/моль·см	$\nu_{\text{C-C}}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\epsilon$ , д/моль·см
I	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	3100	8	930	146	970	88	1605	56	2210	2,1
II	$\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	3095	16	930	113	980	121	1600	43	2210	6,05
III	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3090	20	910	160	940 985	154 71	1640	74	2235	14,2
IV	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	3100	8	920	151	970	126	1605	53	2210	2,9
V	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3090	19	910	180	985	57	1640	83	2285	13,7
VI	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	3100	9	915	159	970	91	1605	65	2210	3,2
VII	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3090	16	915	151	940 990	119 80	1640	86	2235	13,6
VIII	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	3100	19	920	127	970	86	1605	59	не обнаружено	
IX	$\text{CH}_2(\text{OCH}_3)\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	3100	11	930	150	980	69	1605	43	2225	5,45
X	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3095	34	920	191	990	101	1645	126	2240	21,2
XI	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	3110	14	920	85	950	154	1610	59	2210	2,8
XII	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3090	31	920	126	955 990	51 64	1640	199	2240	13,6
XIII	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Cl})\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	3110	16	925	103	975	103	1612	50	2220	9,3
XIV	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Cl})\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3095	38	915	187	990	93	1645	106	2240	40,4
XV	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Br})\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	3100	21	920	124	970	90	1610	73	2210	8,5
XVI	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Br})\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3095	39	915	180	990	102	1640	205	2240	42,9
XVII	$(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	3100	22	920	119	980	77	1600	55	2210	47,7



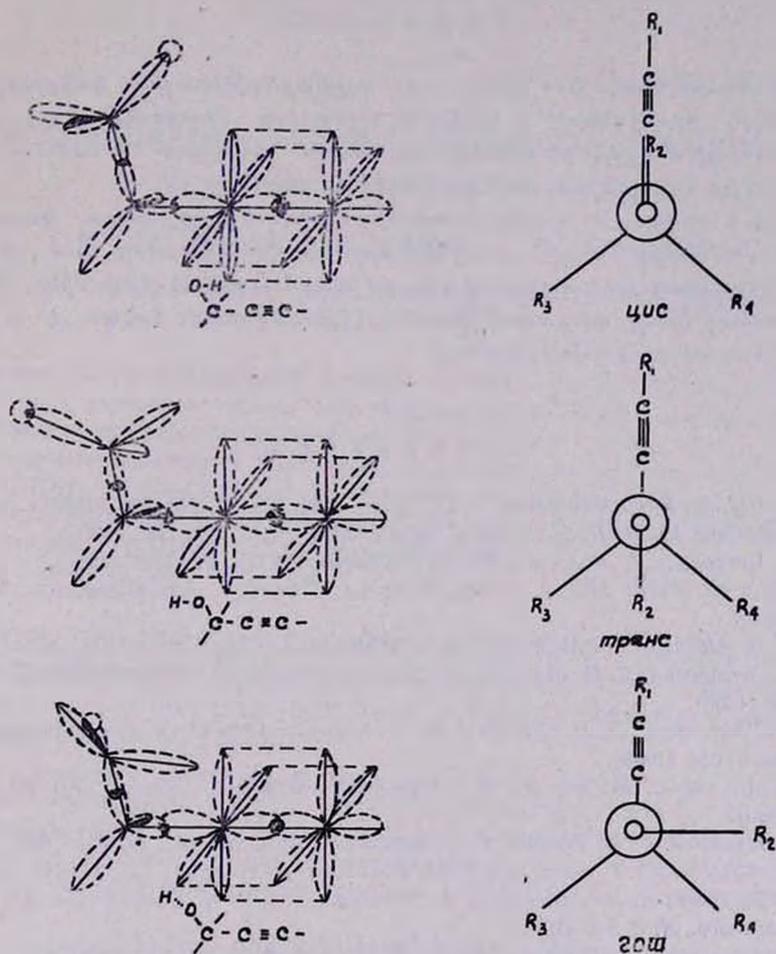
Как видим, сильное уменьшение интенсивности ацетиленовой связи наблюдается главным образом в тех случаях, когда у третичного углерода находится гетероатом с неподеленной парой электронов. Интенсивность винильной группы, несмотря на сопряжение в этом ряду, изменяется меньше. Если принять во внимание работы [11—12], то получается, что в основном изменяется интенсивность той непредельной группы, у которой находится гетероатом. Значение интенсивности тройной связи в аллилацетиленовых карбинолах тоже понижено. Это значение примерно в 6 раз больше по сравнению с сопряженными системами, что, естественно, можно приписать делокализации электронной плотности в названных системах. Интересно заметить, что интенсивность тройной связи в хлор- и бромаллилацетиленовых соединениях повышается и почти достигает предельного значения.

Исходя из литературных данных, а также из полученных нами количественных измерений, мы попытались дать возможное объяснение эффекту экранирования кратных связей гидрокислородной группой. Известно, что межмолекулярная водородная связь может оказывать определенное действие на интенсивность кратных связей. Однако образующаяся межмолекулярная водородная связь в винилацетиленовых спиртах не влияет на интенсивность ацетиленовой связи. Это доказано отдельным опытом—определением интенсивности ацетиленовой связи в названных спиртах при бесконечном разбавлении в инертном растворителе. С другой стороны, к числу измеряемых веществ относятся такие соединения (VIII, IX, X, XI и т. д.), где исключается возможность образования водородной связи. Из сказанного следует, что явление «экранизации» носит чисто внутримолекулярный характер, где существенную роль должны играть индуктивный эффект, эффект поля и масс, а также другие эффекты, от которых зависит пространственная конформация молекул.

Введение групп с различной электроотрицательностью в  $\beta$ -положение к тройной связи не оказывает существенного влияния на частоту и интенсивность двойных связей, в то время как интенсивность тройной связи заметно увеличивается в сопряженных и несопряженных системах, соответственно. Другим основным фактором, влияющим на активность тройной связи, является пространственное расположение групп и атомов (т. е. геометрическое строение—COR связи по отношению к тройной связи).

На примере пропаргилового спирта Гирота [13], исходя из данных микроволновых измерений, обнаружены три геометрические структуры, где устойчивое состояние характеризуется *гош*-конформацией, а *цис*-конформация является промежуточной между *гош*- и *транс* (неустойчивое состояние)-конформациями. Несмотря на то, что при *цис*-конформации должна образоваться  $\pi$ -водородная связь внутренняя энергия *цис*-

конформации превосходит по своему значению энергию *гош*-конформации. Исходя из  $sp^3$ -гибридизации кислорода, распределение электронных облаков по отношению к тройной связи, по нашему мнению, можно представить следующей схемой.



Образование *гош*-конформации должно осуществляться путем внутримолекулярного пространственного взаимодействия свободных пар электронов кислорода с диффузным  $\pi$ -электронным облаком тройной связи, вследствие чего, по-видимому, образуется циклическая устойчивая система, приводящая к уменьшению активности ИК полос поглощения тройной связи.

ՎԻՆԻԼ- ԵՎ ԱԼԼԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԻԿ ԿԼԱՆՄԱՆ  
ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԻ ԲՆՈՒԹԱԳՐԱԿԱՆ ՄԱՐՁՆԵՐԻ ԻՆՏԵՆՍԻՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Վ. ՄՈՒՇԵԳՅԱՆ Ե Ֆ. Ս. ԿԻՆՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված են վինիլ- և ալլիլացետիլենային կարբինոլների, քլորիդների, բրոմիդների, եթերների և ացետոքսի միացությունների կերկնակի և հոսակի կապերի ինտենսիվությունները. ստացված են համապատասխան խմբերի մոլային մարման գործակցի արժեքները:

Ցույց է տրված, որ հոսակի կապի ինտենսիվությունը խիստ կապված է տեղակալված խմբի բնույթի հետ: Եթե երրորդային ածխածնի մոտ գտնվում է շնորհանրացված էլեկտրոնային զույգով ատոմ (օրինակ թթվածին) նկատվում է հոսակի կապի տարածական ուժեղ էկրանավորում: Տրված է այդ էֆեկտի հնարավոր բացատրությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Петров, К. С. Мингалева, Б. С. Купин, ДАН СССР, 123, 298 (1958).
2. А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева, Г. И. Семенов, ЖОХ, 27, 1167 (1957).
3. А. А. Петров, В. А. Колесова, Ю. И. Порфирьева, ЖОХ, 27, 2081 (1957).
4. By John H. Woltz, Foll A. Miller, Robert J. Patchak, J. Am. Chem. Soc., 72, 5055 (1950).
5. J. L. H. Allan, G. D. Meaking, M. L. Whitting, J. Chem. Soc., 1874, 1955.
6. Е. А. Гастилович, Д. Н. Шигорин, К. В. Жуков, Оптика и спектроскопия, IX, вып. 5, 769 (1968).
7. Е. А. Гастилович, Д. Н. Шигорин, Н. В. Коморов, Оптика и спектроскопия, XIX, вып. 3, 354 (1965).
8. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Ф. С. Киноян, Высокотемп. соед., т. VII, № 7, 1159 (1965).
9. А. В. Мушегян, Ф. С. Киноян, Т. К. Карапетян, Арм. хим. ж., 21, 754 (1968).
10. Н. М. Кочарян, С. Т. Барсамян, В. Н. Пикалова, ДАН Арм. ССР, 38, 295 (1964).
11. Н. И. Шергина, Н. И. Голованова, А. Н. Никольская, А. Н. Волков, Изв. АН СССР, серия хим., № 3, 546 (1970).
12. Л. В. Богданова, А. Н. Долих, М. Р. Шостаковский, № 2, 359, 363 (1965).
13. E. Hirota, J. Molec. Spectrosc., 26, 335 (1968).