ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVI, № 6, 1973

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.362+543.4224

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

А. В. МУШЕГЯН, Р. К. АЛИЕВ и С. В МИРЗОЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 14 VII 1972

На основании данных ИК измерений исследованы конформационные свойства α- и β-ацетиленовых спиртов и винилацетиленового хлоргидрина. Вычислена энергия стабилизации двух повторных конформеров для β-ацетиленового спирта и винилацетиленового хлоргидрина. Проведен расчет МО для двух конформеров пропаргилового спирта. Рис. 1, табл. 1, библ. ссылок 5.

Исследованию конформационных свойств, а также внутримолекулярных взаимодействий с образованием π-комплексов некоторых ацетиленовых спиртов посвящены многочисленные работы [1—5].

Конформационные равновесия различных поворотных изомеров в основном зависят от геометрического расположения атомов и групп. С этой точки зрения в настоящей работе на основании данных ИК измерений рассматривается конформационное равновесие α- и β-ацетиленовых спиртов при различных температурах в разбавленных растворах CCl_4.

Работа проводилась на двухлучевом спектрометре ИКС-14; температурная зависимость исследована в специально приготовленной термостатированной кювете с обогревом в интервале 298—380°К. Очистка и контроль чистоты веществ и растворителей проведены на препаративном хроматографе Nester/Faust. Расчет электронной плотности, порядка связей, а также полной энергии молекулы пропаргилового спирта производился по методу Гофмана на ЭВМ М-20.

Исследование валентных колебаний ОН групп молекулы этиленхлоргидрина (ЭХГ, II), пропаргилового спирта (I), диметилпропаргилового спирта (III), бутин-1-ола-4 (IV) и винилацетиленового хлоргидрина (V) в растворителе CCl_4 показало, что межмолекулярные взаимодействия отсутствуют ниже концентрации 0,03М. В пределах концентрации 0,03—0,5М наблюдается ассоциация гидроксильных групп и появление дополнительных полос поглощения. Частоты, характерные для свободных от межмолекулярных взаимодействий ν_{OH}, $\nu_{\equiv CH}$ и $\nu_{C\equiv C}$ групп, приведены в таблице.

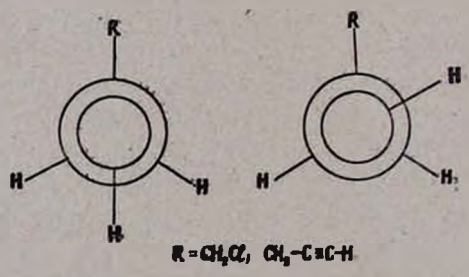
Таблица

Соединение	ν_{OH} своб., $см^{-1}$	ν_{OH} связ., $см^{-1}$	$\nu_{\equiv CH}$, $см^{-1}$	$\nu_{C\equiv C}$, $см^{-1}$	ΔH, ккал/моль
I, $HOCH_2C\equiv CH$	3617	—	3310	2118	—
II, $HOCH_2CH_2Cl$	3617	3591	—	—	0,875
III, $(CH_3)_2C(OH)C\equiv CH$	3607	—	3308	2117	—
IV, $HOCH_2CH_2C\equiv CH$	3624	3591	3314	2118	1,46
V, $CH_2CH(OH)C\equiv CCH=CH_2$ (Cl, CH_3)	3604	3574	—	2222	1,05

Значения частот, полученные для гидроксильных групп ацетиленовых спиртов, показывают, что расщепление ОН группы наблюдается только в случае бутин-1-ола-4. В остальных случаях (I, III) гидроксильная группа характеризуется синглетным поглощением, а соединения II и V дуплетным. Нужно отметить, что дуплетная частота гидроксильных групп характеризуется асимметричными крыльями.

При изменении концентрации и температуры соединений II и IV наблюдается уменьшение интенсивности низкочастотного и увеличение интенсивности высокочастотного колебания. Для всех изменений концентраций и температур сумма интенсивностей высокочастотных полос остается постоянной. Такое поведение полос валентных колебаний гидроксильных групп говорит о наличии двух вращательных изомеров, при изменении температуры которых происходит переход одного конформера в другой.

Вращательные изомеры должны характеризоваться *гош*- и *транс*-расположением ОН группы от радикала.



В соединениях II и IV к *транс*-расположению относят высокочастотную полосу ОН группы, а *гош*-расположение характеризуется низкочастотной полосой колебания, включая возможность образования ВВС. Энергию стабилизации можно рассматривать как разность энтальпий двух конформеров.

Для определения поворотных изомеров ЭХГ Мидзусима с сотрудниками [1] применяли метод расчета, связанный со сложным определением дипольных моментов, колебательных и вращательных сумм по состоя-

нию. Для определения ΔH соединений II, IV и V применяли кинетический метод Аррениуса, исходя из уравнения

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + B \qquad K = \frac{\ln \frac{J_0'}{J}}{\ln \frac{J_0}{J}},$$

где K—константа равновесия, определенная как отношение интенсивности поглощения связанной полосы к свободной*.

Кинетические кривые приведены на рисунке.

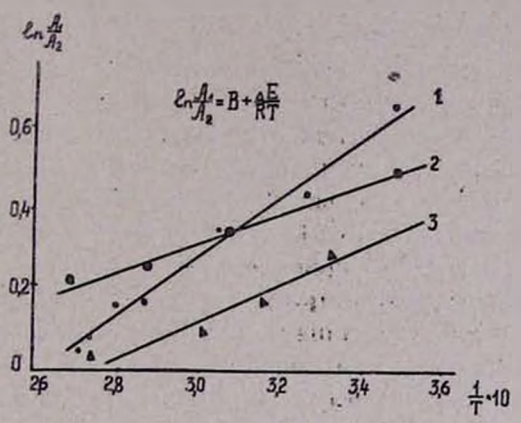


Рис. Зависимость $\ln \frac{A_1}{A_2}$ от $\frac{1}{T} \cdot 10^3$.

Графически вычисленные значения ΔH соединений приведены в таблице. Для ЭХГ значение ΔH вполне согласуется с вычисленным Мидзусимой. Это означает, что конформационный анализ при помощи только валентных колебаний OH для спиртов приводит к вполне удовлетворительным результатам. С другой стороны, получается, что ΔH у бутинола вдвое больше, чем у этиленхлоргидрина, что можно приписать только дополнительной энергии стабилизации с образованием внутримолекулярных π-комплексов. Таким образом, β-замещенные ацетиленовые спирты характеризуются двумя поворотными конформациями, которые можно рассмотреть в рамках насыщенных спиртов, как это указывает Луцкий с сотрудниками [4,5]. Но с другой стороны, нужно провести четкую границу между поворотными конформерами с α- и β-замещенными ацетиленовыми спиртами. Синглетное поглощение в области валентных колебаний OH (соединений I, III) показывает, что при нахождении OH ацетиленового спирта в α-положении к тройной связи вращение должно соответствовать высокому энергетическому барьеру, и молекула может существовать только в виде одной конформации [3].

Молекула винилэтинилхлоргидрина включает фрагменты этилен-

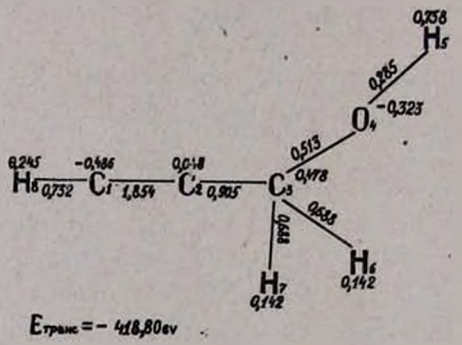
* Здесь сделано допущение, что коэффициенты экстинкции двух полос одинаковы.

хлоргидрина —$ClCH_2CH(OH)$— и α-замещенного ацетиленового спирта

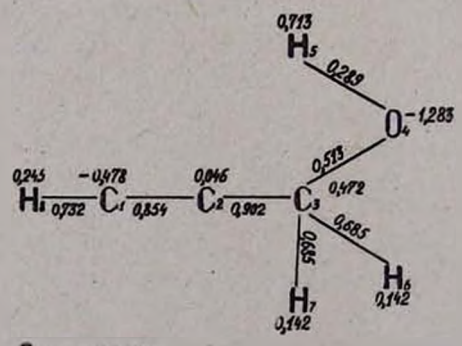
$$-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-C\equiv C-,$$ подобно пропаргиловому спирту.

Фрагмент этиленхлоргидрина должен существовать в *гош-* и *транс*-конформациях: *транс*-расположение для ЭХГ соответствует *гош*-расположению пропаргилового фрагмента, а *гош*-расположение для ЭХГ—*гош*-расположению пропаргилового фрагмента. Высокочастотное поглощение ОН группы 3604 $см^{-1}$ относится к *гош*-изомеру относительно пропаргилового фрагмента, а 3574 $см^{-1}$ —к *гош*-расположению ОН группы относительно C-Cl связи в фрагменте ЭХГ. Разность энтальпии относительно ЭХГ (0,875 *ккал/моль)* можно объяснить влиянием индуктивного эффекта на протонодонорную способность ОН группы.

Исходя из измерений наших и других исследователей, можно провести четкую границу между пространственными конфигурациями α- и β-ацетиленовых спиртов, что связано с характером основного состояния молекулы, т. е. с электронным эффектом заместителей. Поэтому нас интересовал вопрос, можно ли применить теоретический расчет МО для определения геометрического строения и основного состояния молекулы. С этой целью по методу Гофмана нами проведены расчеты порядка связей, электронной плотности, а также полной энергии для двух конформеров пропаргилового спирта, значения которых приводятся ниже:



$E_{транс} = -418{,}80$ ev



$E_{цис} = -419{,}35$ ev

Из теоретических расчетов вытекает, что энергии *цис*-конфигурации по отношению к *транс* составляет 0,55 *эв*, т. е. полученные данные хорошо согласуются с экспериментальными данными Хироты [3]. По нашему мнению расчет МО с варьированием угла поворота СО связи по отношению к —C≡C—связи от 0 до 180° с учетом внутримолекулярных взаимодействий электронов приведет к получению полной энергии основного состояния этой молекулы, т. е. теоретически можно получить потенциальную кривую для пропаргилового спирта.

ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԿՈՆՖՈՐՄԱՑԻՈՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԻԿ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱՅԻ ՄԵԹՈԴՈՎ

Ա. Վ. ՄՈՒՇԵՂՅԱՆ, Ռ. Ք. ԱԼԻԵՎ և Ս. Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ

Ինֆրակարմիր չափումների օգնությամբ ուսումնասիրված են α- և β-ացետիլենային սպիրտների և վինիլ-ացետիլեն-քլորհիդրինի կոնֆորմացիոն հատկությունները։

Հաշվված է β-ացետիլենային սպիրտի և վինիլ-ացետիլեն-քլորհիդրինի կայունացման էներգիան։ Կատարված է պրոպարգիլ ալկոհոլի երկու կոնֆորմացիաների մոլեկուլային ծիրերի (Մ O) հաշվարկը։

A STUDY OF THE CONFORMATION PROPERTIES OF SOME ACETILENIC ALCOHOLS BY IR SPECTROSCOPY

A. V. MUSHEGHIAN, R. K. ALIEV and S. V. MIRZOYAN

On the basic of IR spectroscopic measurements conformation properties of γ,β-acetilenic alcohols, and vinyl acetylen chlorhydryns have been studied. The energy of stabilization for two rotational conformers have been calculated.

ЛИТЕРАТУРА

1. *S. Mizushima, T. Shimanouchi, T. Miyazowa*, J. Chem. Phys., 19, 1477 (1951).
2. *J. Dalton, C. Meakins, C. Robinson, W. Zaharia*, J. Chem. Soc., 1962, 1566.
3. *E. Hirota*, J. Mol. Spectr., 26, 335 (1968).
4. *А. Е. Луцкий, В. А. Гранжан, Я. Л. Шустер.*, ЖПС, 9, 5, 914 (1969).
5. *А. Е. Луцкий, В. А. Гранжан, П. М. Зайцев*, ЖФХ., 45, 10 2677 (1971).