

УДК 547.362+543.422.4

О ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ  
 В АЦЕТИЛЕНОВЫХ ОКСИЭФИРАХ

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

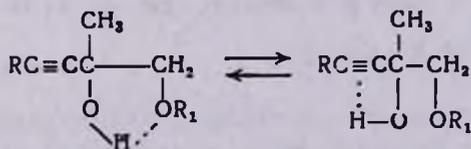
Ереванский государственный университет,  
 Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 III 1974

В реакциях ацетиленовых и винилацетиленовых карбинолов, полученных конденсацией терминальных ацетиленовых соединений с эфирами оксацетона [1,2] были замечены некоторые аномалии по сравнению с реакциями аналогичных соединений, не содержащих эфирной группировки. Это явление можно было бы объяснить наличием внутримолекулярной водородной связи (ВВС) между водородным атомом гидроксильной группы и эфирным кислородом.

Ранее было показано, что в  $\alpha$ -ацетиленовых карбинолах наблюдается ВВС типа  $\pi$ -комплекса, обусловленная взаимодействием водородного атома гидроксильной группы с  $\pi$ -электронами тройной связи. В случае метилхлорметилвинилэтинилкарбинола было установлено наличие ВВС не только за счет ацетиленовой связи, но и за счет электроотрицательного атома хлора [3]. Нами показано, что применяя температурную зависимость соотношения интенсивностей дублета валентных колебаний гидроксильной группы, возможно рассчитать энергию конформационного перехода между двумя стабилизированными формами.

На энергию ВВС изученных спиртов могли оказывать влияние заместители как при эфирном атоме кислорода, так и при тройной связи. Поэтому были рассмотрены два ряда соединений: первый — с постоянным заместителем при эфирном атоме кислорода и различными заместителями при тройной связи, второй — с сохранением заместителя при тройной связи и изменением эфирного заместителя (табл. ).



Таблица

## Энергия ВВС оксифиров

R	R <sub>1</sub>	H, ккал/моль
H	CH <sub>3</sub>	2,3
H <sub>2</sub> C=CH	CH <sub>3</sub>	2,4
H <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> )	CH <sub>3</sub>	1,8
	CH <sub>3</sub>	2,5
H <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> )	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,5
H <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> )	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2,1
H <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	3,2
H <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> )	H <sub>2</sub> C=CH-CH <sub>2</sub>	2,1
H <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> )	<i>n</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3,0

Частоты дублетов валентного колебания гидроксильной группы получались одинаковыми для всех соединений. Высокочастотное поглощение было равно  $3595\text{ см}^{-1}$ , низкочастотное— $3575\text{ см}^{-1}$ . Сумма интенсивностей полос поглощения дублета при изменении температуры оставалась постоянной, что позволяло работать по описанной методике [3]. Работа в аррениусовских координатах графическим методом не исключает субъективных ошибок при проведении линии для расчета угла наклона, поэтому угол наклона был вычислен с помощью среднеарифметических величин. Работа выполнена на приборе ИКС-14 с помощью термостатированной кюветы. Температура определялась с точностью до  $\pm 2^\circ$  в интервале  $20\text{—}65^\circ$ . Толщина кюветы 4 мм. Концентрация растворов в  $\text{CCl}_4$  0,02 моль/л (при такой концентрации не наблюдалось полос, которые могли бы быть приписаны межмолекулярно ассоциированной гидроксильной группе).

Таким образом, полученные значения энергии ВВС изученных карбинолов, очевидно, в определенной мере объясняют неспособность наших систем к участию в некоторых типичных реакциях ацетиленовых карбинолов за счет гидроксильной группы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Вартамян, В. Н. Жамгорцян, В. Ф. Кучеров, Арм. хим. ж., 27, 117 (1974).
2. Р. С. Вартамян, Н. В. Казарян, В. Ф. Кучеров, Арм. хим. ж., 27, 295 (1974).
3. А. В. Мушегян, Р. С. Адиев, С. В. Мирзоян, Арм. хим. ж., 26, 437 (1973).