

## ИК СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ САМОАССОЦИИИ ПРОПИН-2-ИЛОВОГО ЭФИРА ДИЭТИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Т. С. КУРТИКЯН, А. В. ГАСПАРЯН, С. А. ОВСЕПЯН,  
Р. А. ХАЧАТРЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА НПО «ИРЕА»

Поступило 28 VI 1990

Известно, что фосфорильная группа является хорошим акцептором протонов, а терминальные ацетилены, являющиеся СН-кислотами, способны быть их донорами [1]. Таким образом, возможна реализация межмолекулярной водородной связи между соединениями, содержащими терминальный ацетилен, и соединениями с фосфорильной группой. Такая связь действительно была обнаружена в [2] между ацетиленом и  $O=P[N(CH_3)_2]_3$ . В то же время мы располагали синтезированным нами соединением—пропин-2-иловым эфиром диэтилфосфиновой кислоты  $(C_2H_5)_2P(O)OCH_2C\equiv CH$  [3], содержащим в одной молекуле обе эти группы. Поэтому можно было предположить, что оно находится в водородно-связанной самоассоциированной форме.

Настоящая работа посвящена исследованию такой возможности методом ИК спектроскопии, информативность которого в области изучения водородной связи хорошо известна. Измерения велись на спектрофотометре «UR-20» в термостатируемых кюветах разной толщины в температурном диапазоне 20—70° с применением в качестве растворителя тщательно обезвоженного  $CCl_4$ .

ИК спектр I, снятый в виде раздавленной капли, в области  $\nu(\equiv C-H)$  обнаруживает две полосы поглощения в области 3210 и 3315  $cm^{-1}$  (рис. а). Такую картину можно было бы ожидать, если предположить, что концевая ацетиленовая группа вступает в водородную связь с какой-либо протоно-акцепторной группой молекулы, и существует равновесие между свободной и ассоциированной формами. Из концентрационной зависимости ИК спектров в растворе  $CCl_4$  при  $c \cdot d = const.$  ( $c$ —концентрация,  $d$ —толщина кюветы) видно (рис. б-г), что в ходе разбавления наблюдается рост интенсивности относительно узкой высокочастотной полосы и понижение интенсивности обладающей значительной полушириной полосы в области меньших частот.

Полученные данные являются свидетельством реализации межмолекулярной водородной связи между молекулами I с участием терминальной ацетиленовой группы. При этом первую из перечисленных полос следует отнести к свободной ацетиленовой группе, а вторую—к водородно-связанной. Интересно, что в процессе разрыва водородной связи в высокочастотную область примерно на 12  $cm^{-1}$  смещается и валентное колебание тройной связи  $\nu(C\equiv C)$  (рис. а-г).

Этот факт, однако, не может быть целиком отнесен к росту силового коэффициента тройной связи в свободной форме, поскольку в водородно-связанной форме, очевидно, происходит растяжение связи С—Н и уменьшение кинематического взаимодействия между соседними  $\text{C}\equiv\text{C}$  и  $\text{C}-\text{H}$  связями, что также должно вести к понижению частоты  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ . Последний эффект, однако, вследствие малой массы протона, должен быть небольшим.

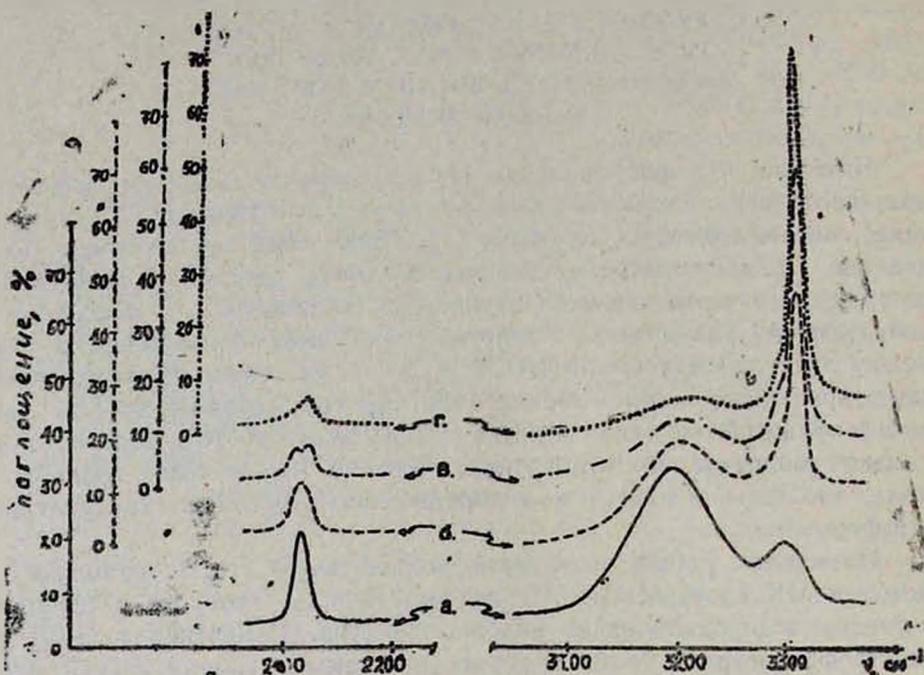


Рис. ИК спектры соединения I в области  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  и  $\nu(\text{C}-\text{H})$ : а — в виде раздавленной капли, б — в растворе  $\text{CCl}_4$ ; с = 0,66 моль/л, d = 0,03 м.м. в —  $\text{C} = 0,153$  моль/л, d = 0,125 мм, г —  $\text{C} = 0,043$  моль/л, d = 0,412 мм.

Из рис. б-г также видно, что интенсивность полосы  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  в свободной форме заметно уступает интенсивности того же колебания в водородно-связанной форме. Такое поведение коэффициента экстинкции колебания  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  свидетельствует о том, что вступление концевой протона ацетилена в водородную связь приводит к большей поляризации связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  и росту ее дипольного момента.

Как показала концентрационная зависимость ИК спектров, в качестве протон-акцепторной группы при образовании межмолекулярной водородной связи выступает фосфорильная группа. Об этом свидетельствует поведение полосы  $\nu(\text{P}=\text{O})$ , которая в чистом I располагается при  $1194 \text{ см}^{-1}$ , а в разбавленном растворе смещается до  $1206 \text{ см}^{-1}$ .

Величина смещения  $\Delta\nu(\text{C}-\text{H})$  при образовании водородной связи в нашем случае равна  $105 \text{ см}^{-1}$ , тогда как в отмеченной выше работе [2] она достигает  $131 \text{ см}^{-1}$ . На первый взгляд такая разница могла бы служить свидетельством большей основности фосфорильной группы в исследованном нами соединении по сравнению с

$O=P[N(CH_3)_2]_3$ . Тем не менее приводимые в работе [1] данные говорят о том, что такие выводы надо делать с большой осторожностью при неизменном доноре и в пределах ряда родственных соединений.

Следует отметить, что в ИК спектрах разбавленных растворов соединения I мономерная полоса  $\nu(=C-N)$  имеет со стороны низких частот явно выраженное плечо. Появление этой полосы могло быть обусловлено водородно-связанной CN-группой другого типа, например, с  $\pi$ -электронным облаком тройной связи, либо внутримолекулярной водородной связью с той же фосфорильной группой. Однако в обоих случаях надо было ожидать понижения интенсивности этой полосы с ростом температуры, чего не было замечено при самых тщательных измерениях. Следует поэтому предположить, что эта полоса имеет Ферми-резонансную природу, как это отмечено в литературе для ряда соединений с терминальным ацетиленом [1].

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Беллами Л. — Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. М., Мир, 1971, с. 283, 308, 87.
2. Иогансен А. В. — Интенсивности инфракрасных спектров и водородные связи. Автореферат диссертации на соиск. уч. ст. д-ра хим. наук. М., МГУ, 1969.
3. Овсепян С. А., Гюламирян Ш. Г., Хачатрян Р. А., Паносян Г. А., Инджикян М. Г. — ЖОХ, 1989, т. 59, № 2, с. 480.

*Армянский химический журнал, т. XLV, № 3—4, стр. 291—294 (1992 г.)*

УДК 547/826.1+783+57+466.3.318

#### НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Э. Г. МЕСРОПЯН, Э. В. МАРТИРОСЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 18 IX 1991

Известно, что производные никотиновой кислоты обладают ценными биологическими и фармакологическими свойствами [1, 2].

Данная работа является продолжением исследований по разработке методов синтеза новых неконденсированных бигетероциклических систем—производных никотиновой кислоты.

Взаимодействием эквивалентных количеств 3-[2'-хлорэтил]-5,5-диметилгидантоина [3], N-хлорметилпирролидона и N-хлорметилкапролактама с натриевой солью никотиновой кислоты в среде спирта при нагревании получены эфиры 5,5-диметилгидантоино-3-N-этил-, 1-[2'-оксопирролидинометил]- и 1-[N-метилкапролактил]-никотиновых кислот (I—III).

Изучено также взаимодействие натриевой соли никотиновой кислоты с хлористым бензоилом и хлорангидридом N-фенилантрапиновой кислоты в среде апротонного растворителя. Показано, что