

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.571.9+543.422.4

ИЗУЧЕНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В НЕКОТОРЫХ ТРЕТИЧНЫХ  
 АЛЛИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛАХ МЕТОДОМ ИКС

Ф. С. КИНОЯН и А. В. МУШЕГЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

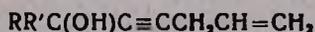
Поступило 3 VII 1969

Изучением интенсивности поглощения ассоциированных ОН-групп диметил-, метил-, этил-, диэтил- и метилбутилаллилэтинилкарбинолов при различных концентрациях и температурах в растворителе  $CCl_4$  установлено, что ассоциации гидроксильных групп межмолекулярного типа. Исходя из значений энергий водородной связи в сопряженных и несопряженных системах установлено, что энергия водородной связи в последних больше энергии водородных связей сопряженных систем. Разность этих величин может стать мерой энергии делокализации  $\pi$ -электронов в сопряженных системах.

Рис. 4, табл. 2, библиограф. ссылки 3.

В ранее опубликованных работах [1, 2] нами было показано, что энергия водородных связей в некоторых третичных винилацетиленовых карбинолах сильно зависит от стерических препятствий, а именно, с увеличением объема алкильных групп уменьшается энергия водородных связей. Так как сопряжение между винильной и ацетиленовой группами должно сильно сказываться на полярности ОН-группы, интересно было исследовать характер водородных связей в некоторых третичных аллилэтинилкарбинолах, синтез и превращения которых описаны ранее [3]. На рисунке I приведены ИК спектры некоторых аллилэтинилкарбинолов. Интерпретация основных частот, относящихся к ОН,  $C\equiv C$ ,  $CH=CH_2$  группам, дана в таблице 1.

Таблица 1



R	R'	Название вещества	$\nu_{OH}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{C\equiv C}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{C=C}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{CH(2)}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{CH}, \text{см}^{-1}$
$\cdot CH_3$	$CH_3$	ДМАЭК	3260—3450	2230	1640	985, 910	3090, 3015
$\cdot CH_3$	$C_2H_5$	МЭАЭК	3340—3460	2230	1640	985, 910	3090, 3015
$\cdot C_2H_5$	$C_2H_5$	ДЭАЭК	3380—3450	2230	1640	990, 910	3090, 3015
$\cdot CH_3$	$C_4H_9$	МБАЭК	3360—3450	2230	1640	990, 915	3090, 3015

Влияние разбавления в растворителе  $\text{CCl}_4$  (0,05—0,25M) на поведение ассоциированных ОН-групп привело к заключению, что характер ассоциации типа межмолекулярных водородных связей\* (рис. 2). А исходя из наклона кривых  $\lg A/C$  был вычислен коэффициент мольного поглоще-

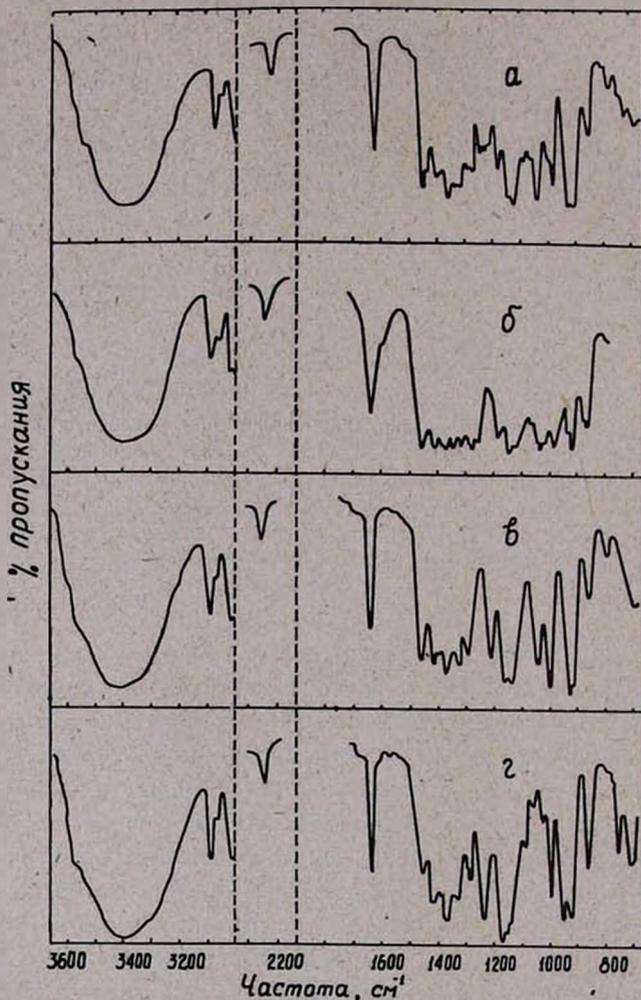


Рис. 1. а —  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)$ ;  
 б —  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ;  
 в —  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$ ;  
 г —  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ .

ния, который соответствует следующим значениям: ДМАЭК—0,93, МЭАЭК—0,81, ДЭАЭК—0,75 и МБАЭК—0,66 ( $\text{г}^{-1}\text{мол}^{-1}\text{см}^2$ ). Полученные данные показывают, что с разбавлением концентрации межмолекулярных ассоциаций убывают в ряду: ДМАЭ > МЭАЭК > ДЭАЭК >

\* Для определения характера водородных связей опыты производились при различных концентрациях и постоянном произведении  $c \cdot l$ .

>МБЭК. Вычисление энергии межмолекулярных водородных связей проведено по ранее описанному методу [2] (табл. 2). Определение про-

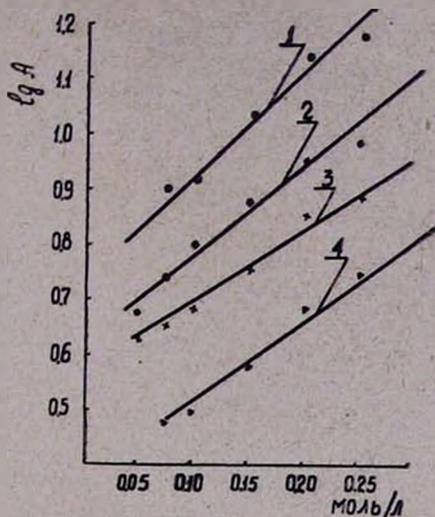


Рис. 2. 1 — ДМАЭК; 2 — МЭАЭК; 3 — МБАЭК; 4 — ДЭАЭК.

ведено для 0,1 моль/л концентрации в  $CCl_4$  при 298—348°K (рис. 3). При сопоставлении энергий водородных связей третичных винилэтинил-

Таблица 2

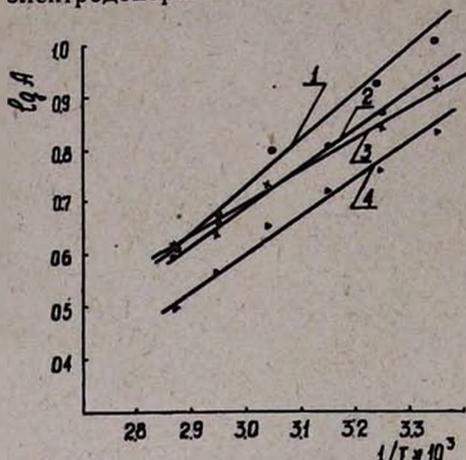
Энергии водородных связей

Вещество	Растворитель	Концентр., моль/л	T., °K	Энергия вод. связи, ккал/моль
ДМАЭК	$CCl_4$	0,1	298—348	4,32
МЭАЭК	$CCl_4$	0,1	298—348	3,54
ДЭАЭК	$CCl_4$	0,1	298—348	3,03
МБАЭК	$CCl_4$	0,1	298—348	2,65

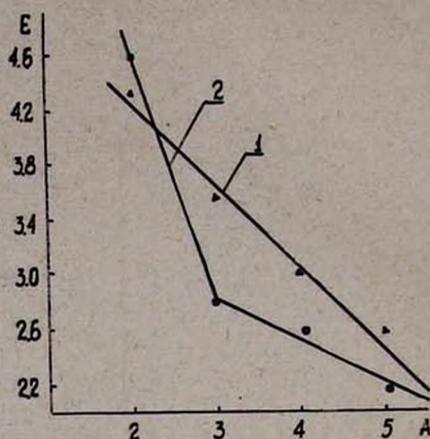
карбинолов и аллилэтинилкарбинолов получена корреляционная зависимость между энергией водородных связей и третично алкильными группами (рис. 4). Как видно из полученных данных, в обоих случаях энергия водородных связей увеличивается с уменьшением объема алкильных групп, но с другой стороны, энергия водородных связей сопряженных систем меньше, чем нес сопряженных карбинолов. Последнее объясняется уменьшением электронной плотности на ацетиленовой группировке, вследствие чего уменьшается полярность гидроксильной группы. Исходя из этого, можно прийти к заключению, что разность энергии водородных связей нес сопряженных и сопряженных систем выражает делокализацию  $\pi$ -электронов:

$$\Delta E (\text{МБ}) - 0,2, \quad \Delta E (\text{ДЭ}) - 0,7, \quad \Delta E (\text{МЭ}) - 0,9 \text{ ккал/моль.}$$

Разницу для различных  $\Delta E$  можно объяснить как изменением электродонорных свойств замещенных алкильных групп, так и различ-



Րիս. 3. 1 — ДМАЭК; 2 — МЭАЭК; 3 — МБАЭК; 4 — ДЭАЭК.



Րիս. 4. А — число углеродных атомов в радикалах, связанных с третичным углеродом: 1 — несопряженная система; 2 — сопряженная система.

ной способностью ОН-групп к внутреннему вращению. По-видимому, этим и объясняется тот факт, что диметилзамещенные системы вследствие образования хелатных соединений не подчиняются указанной выше закономерности.

### ՄԻ ՔԱՆԻ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱԽԼԷԹԻՆԻԿԱՐԲԻՆՈՆՆԵՐԻ ԶՐԱՄՆԱԿԱՆ ՎԱՊԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ ԻՎՍ ՄԵԹՐՈՂԻՈՎ

Յ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ և Ա. Վ. ՄՈՒՇԵՂՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլ-, մեթիլեթիլ-, դիէթիլ- և մեթիլ-բուտիլ-ալիլ-էթինիլկարբինոլների հիդրօքսիլ խմբի վարքը կախված ինչպես  $\text{CCl}_4$ -ում լուծույթի կոնցենտրացիայից, այնպես էլ շրմաստիճանից: Ցույց է տրված, որ ՕՆ-խմբի ասոցումը հիմնականում միջմոլեկուլային է: Կինետիկական շափումների միջոցով որոշված է շրածնային կապի էներգիան: Ցույց է տրված, որ շրածնային կապի էներգիան փոքրանում է ալիլ խմբերի ծավալի մեծացման զուգընթաց: Վերջինս լավ համապատասխանում է կինետիկական շափումներից ստացված տվյալներին:

Ելնելով զուգորդված և շղուգորդված կարբինոլների շրածնային կապի էներգիայի արժեքներից, ցույց է տրված, որ շղուգորդված սիստեմներում շրածնային կապի էներգիան մեծ է զուգորդված սիստեմի նկատմամբ: Զրածնային կապի էներգիայի տարբերությունը կարող է բավարար չափանիշ հանդիսանալ զուգորդված սիստեմում  $\pi$ -էլեկտրոնային դելոկալիզացիայի էներգիան որոշելու համար:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Ф. С. Киноян, Высокомолекулярное соединение, 7, 1159 (1965).
2. А. В. Мушегян, Ф. С. Киноян, Т. Г. Каралетян, Армянский химический журнал, 21, 753 (1968).
3. С. К. Пиренян, Ф. С. Киноян, С. А. Вартамян, Армянский химический журнал, 23, 140 (1970).