

УДК 543.422.25+547.312

© 1990 г.

# ПАРАМЕТРЫ СПЕКТРОВ ЯМР $^{13}\text{C}$ ЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛЕНА: СВЯЗЬ С ЭЛЕКТРОННЫМ СТРОЕНИЕМ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ

*Пройдаков А. Г., Калабин Г. А., Василевский С. Ф.*

На основе анализа обширного массива параметров спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  моно- и дизамещенных ацетилена рассмотрены вопросы электронного строения этинильного фрагмента, эффективность его взаимодействия с различными гетероатомными и ненасыщенными заместителями. Показано аддитивное влияние двух заместителей в дизамещенных ацетилене на экранирование  $sp$ -углеродных атомов, обусловленное встречной поляризацией ортогональных  $\pi$ -систем тройной связи. Обсуждается вопрос о возможности использования параметров спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  для оценки реакционной способности тройной связи.

Библиография — 140 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	39
II. Химические сдвиги этинильных атомов $^{13}\text{C}$	40
III. Константы спин-спинового взаимодействия в ацетиленовом фрагменте	53
IV. Связь реакционной способности замещенных ацетиленов с химическими сдвигами этинильных атомов углерода	55

## I. ВВЕДЕНИЕ

Уникальная реакционная способность ацетиленовых соединений (АС) предопределяет их широкое применение в тонком органическом синтезе как в лабораторной практике, так и в промышленности. Однако развитие теоретических аспектов, касающихся поведения АС в реакциях, существенно отстает от практических достижений. Преодолению такого несоответствия должно способствовать широкое использование (при тщательном анализе и обобщении результатов по изучению самих ацетиленов и реакций с их участием) инструментальных физических методов с привлечением теоретических методов квантовой химии.

Спектроскопия ЯМР  $^{13}\text{C}$  в ее современном аппаратном оформлении (фурье-преобразование, применение многоимпульсных последовательностей, сверхвысокие магнитные поля) — один из наиболее информативных и универсальных методов изучения электронного и пространственного строения органических и элементоорганических молекул. Ее возможности в отношении АС просто уникальны. Действительно, из шести параметров спектров ЯМР, с помощью которых можно охарактеризовать терминальный этинильный фрагмент монозамещенных ацетиленов (химические сдвиги ( $\chi\text{C}$  или  $\delta$ ) и константы спин-спинового взаимодействия (КССВ или  $J$ ): один  $\chi\text{C}$   $^1\text{H}$ , два  $\chi\text{C}$   $^{13}\text{C}$ , две КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^1\text{H}$  и одна КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$ ) пять получают из спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$ , а в случае дизамещенных ацетиленов уже вся спектральная информация о тройной связи и образующих ее углеродных атомах содержится в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Поскольку химические сдвиги ацетиленового протона в монозамещенных ацетилене исключительно чувствительны не только к внутримолекулярным, но и к сольватационным эффектам, в обзоре они рассматриваться не будут. Константы спин-спинового взаимодействия этого протона с ядрами  $^{13}\text{C}$  более характеристичны и позволяют осуществлять однозначное отнесение этинильных атомов углерода в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$ , поэтому

они обсуждаются в настоящем обзоре наряду со значениями КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$ . Здесь и далее времена релаксации ядер и эффекты изотопного замещения не рассматриваются.

## II. ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ЭТИНИЛЬНЫХ АТОМОВ $^{13}\text{C}$

### 1. Общие закономерности и постановка задач

Если для атомов углерода в некоторых ненасыщенных углеводородных фрагментах, например, в бензольном кольце или при двойной связи, число известных значений  $\delta\text{C}$  достигает нескольких тысяч, то для  $\delta\text{C}$  в АС их имеется на порядок меньше. Большая часть данных относится к алкинам, алкинолам и соединениям общей формулы  $\text{R}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ , где  $\text{C}=\text{Si, Ge, Sn}$ .

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  алкинов сигналы этинильных атомов углерода проявляются в области 65—95 м. д. (относительно сигнала атома углерода тетраметилсилана (ТМС)), промежуточной между областями, характерными для ядер  $^{13}\text{C}$   $sp^3$ - и  $sp^2$ -углеродных атомов. Алкильные группы тройной связи экранируют атомы  $\text{C}_\beta$  и дезэкранируют  $\text{C}_\alpha$ , вызывая изменения сдвига соответственно на 4—6 и 10—20 м. д. относительно  $\delta\text{C}$  ацетилена (72,0 м. д.) [1]. Расчет распределения зарядов в алкинах-1 методом CNDO/2 показывает [2], что под действием алкильного заместителя происходит в основном поляризация тройной связи. В дизамещенных ацетиленовых соединениях влияние двух алкильных групп на  $\delta\text{C}$  является аддитивным, имеются количественные оценки вкладов групп нормального [3, 4] и разветвленного [5] строения. Разработана топологическая схема расчета с высокой точностью ( $\pm 0,6$  м. д.)  $\delta\text{C}_{sp}$  в алкинах и алкинолах на основе данных для 86 соединений [5, 6]. Характерной особенностью влияния групп  $\text{Alk}_3\text{C}$  ( $\text{C}=\text{Si, Ge, Sn}$ ) на химические сдвиги атомов  $\text{C}_{sp}$  является дезэкранирование обоих углеродных атомов (смещение в среднем на 20 м. д.), что объясняется значительным  $\pi$ -акцепторным эффектом групп  $\text{Alk}_3\text{C}$  ( $p_\pi-d_\pi$  или  $p_\pi-\sigma^*$  сопряжение) [7—12]. Акцепторные свойства атома кремния по отношению к тройной связи подтверждаются расчетами зарядового распределения [12, 13]. Влияние групп  $\text{X}$  и  $\text{Me}_3\text{C}$  на  $\delta\text{C}_{sp}$  является независимым внутри рядов соединений с одинаковым  $\text{C}$ , и его в первом приближении можно описать уравнением Гаммета — Тафта [7]. Этому противоречат результаты исследования замещенных гексинов  $n\text{-BuC}\equiv\text{CX}$ , для которых отмечено отсутствие взаимосвязи  $\delta\text{C}$  с индукционными и резонансными характеристиками групп  $\text{X}$  [14]. В ряде случаев обнаружена (см., например, [15—19]) взаимосвязь кинетических параметров реакций присоединения к АС с  $\sigma$ -константами заместителей. Следует отметить, что если группы  $\text{AlkO}$  этиниловых эфиров аномально сильно экранируют  $\beta$ -углеродный атом, то группы  $\text{AlkC}$ , где  $\text{C}=\text{S, Se, Te}$ , наоборот, дезэкранируют его, что объясняется пониженной способностью этих халькогенов к  $p_\pi$ -взаимодействию и преобладающим влиянием их  $d_\pi$ -акцепторных свойств [7, 20—22]. Отмеченные закономерности требуют уточнения, поскольку по отношению к винильному и фенильному фрагментам все халькогены проявляют  $\pi$ -донорные свойства [23].

Ограниченные сведения имеются о химических сдвигах атомов  $^{13}\text{C}$  в АС, содержащих бор [24, 25], фосфор [7, 20, 21, 26], галогены [7, 14]. Группы  $\text{R}_2\text{P}$  и  $\text{R}_2\text{PO}$  дезэкранируют атом  $\text{C}_\beta$  практически одинаково (смещение на 20—25 м. д.), в то время как их влияние на  $\text{C}_\alpha$  различно: наблюдается смещение на 10—15 м. д. и 2—8 м. д. соответственно. Это объясняют  $\pi$ -акцепторным влиянием фосфорсодержащих заместителей на тройную связь [20, 21, 26]. Группа  $\text{R}_2\text{B}$  воздействует на тройную связь аналогично. В ряду галогензамещенных ацетиленов изменения  $\delta\text{C}$  очень велики: при переходе от  $\text{Cl}$ - к  $\text{I}$ -замещенным соединениям экранирование  $\text{C}_\alpha$  возрастает на 60 м. д., а  $\text{C}_\beta$  — уменьшается на 30 м. д.; в иодацетиленовых соединениях величины  $\delta\text{C}_\beta$  превосходят 100 м. д., а  $\delta\text{C}_\alpha$  близки к 0 м. д. [7, 14]. Объяснение такого характера изменений  $\delta\text{C}$  эффектом ани-

зотропии [27] или межмолекулярных дисперсионных взаимодействий [28] вряд ли можно принять.

Сведения о  $\delta C$  в АС, содержащих другие заместители, в том числе ненасыщенные, еще более скупы и хуже поддаются однозначному толкованию. Анализ спектров ЯМР  $^{13}C$  нескольких замещенных в кольцо фенил-ацетиленов позволил предположить, что  $\pi$ -электронные системы тройной связи и ароматического кольца вообще не взаимодействуют [29], хотя в другой работе [30] определяющими в распределении заряда на атомах углерода тройной связи признаны полевой, резонансный и  $\pi$ -индукционные эффекты заместителей. Высказана гипотеза [30], что причиной меньшей чувствительности экранирования  $C_{sp}$ , чем  $C_{sp^2}$ , к изменениям зарядовой плотности, может быть встречная поляризация тройной связи. Впервые такое предположение было сделано при сравнении изменений  $\delta C_{sp}$  и  $\delta C_{sp^2}$  в арилпропинах и арилпропенах [31]. Возможность встречной поляризации  $\pi$ -электронных систем тройной связи вытекает из результатов неэмпирического расчета гипотетической молекулы аминокетилена [32]. Все это согласуется с результатами анализа интегральных интенсивностей полос тройной связи в ИК-спектрах, как меры их резонансного взаимодействия в моно- [33, 34] и дизамещенных ацетиленов [35], которые свидетельствуют о меньшей чувствительности тройной связи, по сравнению с двойной, к резонансному эффекту, хотя в АС резонансные взаимодействия затрагивают обе  $\pi$ -системы тройной связи.

Неясным остается вопрос о передаче  $\pi$ -электронных возмущений через тройную связь. Сравнение реакционной способности группы Y в мостиковых системах  $n-XC_nH_n-M-C_nH_nY-n$  показало [36], что для молекул с мостиками  $M=-CH=CH-$  и  $-C\equiv C-$  характерны близкие значения коэффициента передачи  $\pi$ -электронных возмущений (0,89 и 0,82 соответственно). С другой стороны, есть свидетельства, что эффекты групп  $Alk_3\Theta$  ( $\Theta=Si, Ge, Sn$ ) крайне слабо передаются через тройную связь на соседние двойные связи  $C=C$  [10] и  $C=O$  [11].

Из общих закономерностей отметим предположение Розенберга и др. [20, 21], согласно которому сумма значений  $\delta C_{sp}$  характеризует общий заряд на тройной связи, а их разность — ее поляризацию. Правомочность такого вывода впоследствии была поставлена под сомнение [22].

Итак, анализ литературных данных позволяет поставить следующие ключевые вопросы, касающиеся  $\delta C_{sp}$  в АС:

- 1) насколько независимым друг от друга является влияние двух заместителей на экранирование этильных атомов углерода;
- 2) какова взаимосвязь между зарядовым распределением и химическими сдвигами углеродов тройной связи;
- 3) каковы механизмы взаимодействия различных гетероатомных и функциональных групп с тройной связью;
- 4) насколько обоснована модель встречной поляризации тройной связи?
- 5) в какой степени электронные эффекты заместителей передаются через тройную связь;
- 6) существует ли взаимосвязь параметров спектров ЯМР  $^{13}C$  с реакционной способностью тройной связи.

При анализе экспериментальных результатов нами использованы три основных подхода: а) сопоставление данных ЯМР с результатами квантовохимических расчетов молекул, б) корреляционный анализ на основе принципов линейности свободных энергий (ЛСЭ) и полилинейности (ППЛ) как количественной теории органической химии и в) сравнение  $\delta C$  в соответствующих производных этана, этилена и ацетилена.

## 2. Анализ совместного влияния заместителей на химические сдвиги атомов $^{13}C$ в дизамещенных ацетиленов

Для некоторых рядов дизамещенных ацетиленов — алкинов [5, 6, 37], производных фосфора [26], кремния, германия и олова [7] характерно независимое влияние заместителей на  $\delta C$  тройной связи. Это позволило

определить аддитивные вклады отдельных заместителей при расчете  $\delta C_{sp}$  [38, 39]. Обобщение всех доступных данных о  $\delta C$  (1184 значения) показало [40, 41], что природа групп  $R^1$  и  $R^2$  в соединениях  $R^1C \equiv CR^2$  влияет на величину  $\delta C$  и вызывает ее изменения в интервале  $\sim 100$  м. д. Были найдены общие зависимости, учитывающие одновременное изменение строения  $R^1$  и  $R^2$  в рамках ППЛ.

Согласно ППЛ, величину  $\delta C^1$  можно записать в виде [40]

$$\delta C(R^1C \equiv CR^2) = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_{12}X_1X_2, \quad (1)$$

где  $X_1$  и  $X_2$  — количественные характеристики строения  $R^1$  и  $R^2$  соответственно;  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  и  $a_{12}$  — коэффициенты, причем  $a_{12} \neq 0$  только при неаддитивности эффектов  $R^1$  и  $R^2$ . Доказано [40], что применимость уравнения (1) определяется применимостью принципа ЛСЭ к  $\delta C_{sp}$ . Отсутствие перекрестного члена в уравнении (1) требует соблюдения между величинами  $\delta C$  для дизамещенных ацетиленов и соответствующих монозамещенных ацетиленов простого соотношения:

$$\delta C(R^1C \equiv CR^2) = a_0 + a_1[\delta C(R^1C \equiv CH) + \delta C(HC \equiv CR^2)], \quad (2)$$

где  $a_0 = \delta C(HC \equiv CH)$  и  $a_1 = 1,00$ .

На рис. 1 представлена отвечающая уравнению (2) теоретическая зависимость (сплошная линия), на которой приведены экспериментальные данные для 369 АС (из них 366 относятся к дизамещенным ацетиленам). Наблюдается удовлетворительное соответствие теоретической прямой экспериментальным данным, о чем свидетельствуют высокие статистические показатели уравнений:

$$\delta C(R^1C \equiv CR^2) = -75,60(1,13) + 1,02(0,007)[\delta C(R^1C \equiv CH) + \delta C(HC \equiv CR^2)], \\ r = 0,992, s = 1,98, n = 369. \quad (2a)$$

Для точек, отклонения которых от теоретической прямой составляют  $\leq 3,0$  м. д.:

$$\delta C(R^1C \equiv CR^2) = -74,60(0,91) + 1,01(0,006)[\delta C(R^1C \equiv CH) + \delta C(HC \equiv CR^2)], \\ r = 0,995, s = 1,43, n = 334, \quad (2b)$$

где  $r$  — коэффициент корреляции,  $s$  — стандартное отклонение,  $n$  — число точек, включенных в корреляцию. Коэффициенты  $a_0$  и  $a_1$  в этих уравнениях имеют значения, близкие к теоретическим. Дальнейшее улучшение качества описания лишено смысла, так как точность соблюдения принципа ЛСЭ для  $\delta C(R^1C \equiv CR^2)$  не превышает  $\pm 1,3$  м. д. [40]. Для 24 наиболее распространенных заместителей  $R^1$  и  $R^2$  обработана матрица данных и рассчитаны их аддитивные вклады ( $\Delta$ ) в экранирование атомов  $C_\alpha$  и  $C_\beta$  при тройной связи. Полученное уравнение регрессии

$$\delta C(R^1C \equiv CR^2) = 72,0 + \Delta\delta C_\alpha(R^1) + \Delta\delta C_\beta(R^2) \quad (3)$$

позволяет рассчитать  $\delta C_{sp}$  в 576 соответствующих АС с точностью не хуже 2,0 м. д. [42]. Значения аддитивных вкладов приведены в табл. 1. Применение аддитивной схемы позволяет существенно упростить отнесение сигналов  $^{13}C$  в дизамещенных ацетиленах и весьма полезно для теоретического расчета  $\delta C$  этинильных атомов углерода.

Надежно установленный факт аддитивного влияния заместителей на  $\delta C$  в АС очень полезен для утилитарных целей, но он является несколько неожиданным, так как предполагает отсутствие взаимодействий между заместителями  $R^1$  и  $R^2$ . Наряду с дизамещенными ацетиленами рассмотрены также модельные *транс*-1,2-дизамещенные этилены и 1,4-дизамещенные бензолы — простейшие ненасыщенные соединения, где между заместителями отсутствует стерическое взаимодействие, но существует эффективное взаимодействие по механизму прямого полярного сопряжения [29, 42—47]. С целью выяснения того, как проявляется взаимодействие заместителей в таких замещенных бензолах и этиленах проведена

<sup>1</sup> Здесь и далее имеется в виду  $\delta C_{sp}$  атома детектора — атома углерода при заместителе  $R^1$ .

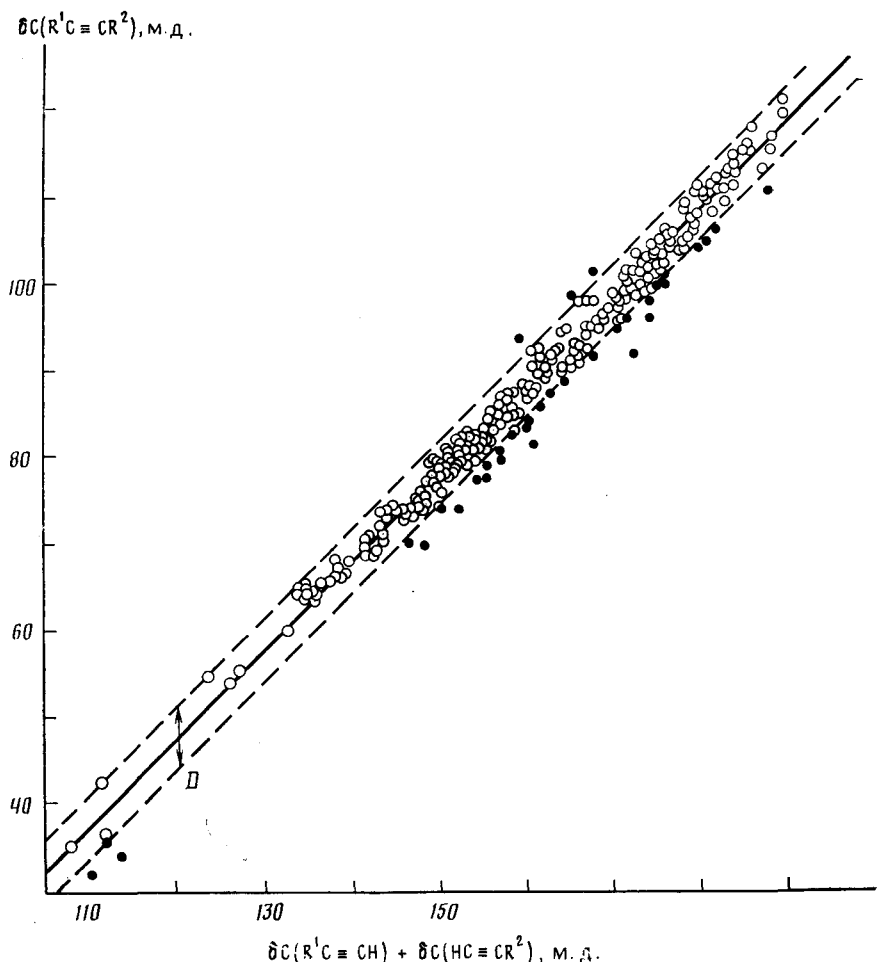


Рис. 1. Зависимость экспериментальных величин  $\delta C(R^1C \equiv CR^2)$  от теоретически рассчитанной суммы  $\delta C(R^1C \equiv CH) + \delta C(HC \equiv CR^2)$  (по результатам [40, 41]):  $D$  — «коридор»  $\pm 3,0$  м. д. вокруг теоретической прямой;  $\bullet$  — точки, отклонения которых превышают 3,0 м. д.;  $\circ$  — точки, отвечающие экспериментальным данным, отклонения которых от теоретической прямой не превышают 3,0 м. д.

статистическая обработка величин  $\delta C$  в этих рядах в рамках соответствующей математической модели [41, 48]. В *транс*-1,2-дизамещенных этиленах и 1,4-дизамещенных бензолах влияние заместителей  $R^1$  и  $R^2$  существенно неаддитивно. В соединениях  $R^1C \equiv CR^2$  заместители  $R^1$  и  $R^2$  влияют на величину химического сдвига  $\delta C_{sp}$  независимо друг от друга, а их эффекты удовлетворительно описываются в рамках ППЛ. Аддитивность влияния заместителей на  $\delta C$  этинильных атомов углерода в дизамещенных ацетиленов предполагает отсутствие прямого взаимодействия между заместителями через тройную связь. Возможность постоянства вклада такого взаимодействия представляется маловероятной.

Неаддитивность влияния заместителей на  $\delta C_{sp}$  в *транс*-1,2-дизамещенных производных этилена весьма значительна. Максимальные отклонения  $\delta C$  от величин, рассчитанных в предположении аддитивности достигают 30 м. д. Хотя для дизамещенных ацетиленов отклонение от аддитивности много меньше (количество соединений, для которых экспериментальные значения  $\delta C$  отклоняются более чем на 3,0 м. д. от теоретических составляет для *транс*-дизамещенных этиленов и дизамещенных ацетиленов 27 и 3% соответственно от их общего числа [41]), анализ таких отклонений может пролить свет на природу данного явления. В табл. 2 приведены соединения, для которых значения  $\delta C_{sp}$  у  $R^1$  отличаются от теоретически рассчитанных по уравнению (2) более, чем на:

Аддитивные вклады заместителей в экранирование ядер  $^{13}\text{C}_{sp}$  в дизамещенных ацетилене [42]

$R^1$	$\Delta\delta C_\alpha$	$\Delta\delta C_\beta$	$R^1$	$\Delta\delta C_\alpha$	$\Delta\delta C_\beta$
H	0,0	0,0	$\text{Me}_3\text{Si}$	17,6	23,1
Me	7,8	-4,4	$\text{Et}_3\text{Si}$	15,6	23,8
Et	13,4	-4,1	$\text{Me}_3\text{Ge}$	17,5	21,4
Bu	13,0	-3,3	$\text{Et}_3\text{Ge}$	14,9	23,2
<i>трем</i> -Bu	29,6	-5,6	$\text{Me}_3\text{Sn}$	15,7	26,8
Ph	12,0	6,0	$\text{Et}_3\text{Sn}$	14,2	26,8
<i>n</i> - $\text{MeOC}_6\text{H}_4$	11,9	4,9	$\text{P(O)(OEt)}_2$	1,6	17,0
<i>n</i> - $\text{MeC}_6\text{H}_4$	11,9	5,5	$\text{C}\equiv\text{N}$	-15,9	3,2
<i>n</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4$	10,6	7,0	COMe	10,8	6,7
$\text{CH}_2=\text{CH}$	9,9	6,7	COPh	9,0	9,3
$\text{Me}_2\text{C(OH)}$	17,5	0,2	OEt	16,2	-52,3
$\text{CH}\equiv\text{C}$	-3,3	-7,2	SEt	0,5	11,2

Примечание. Ошибка определения величин вкладов во всех случаях не превышает  $\pm 2,0$  м. д.

Таблица 2

Отклонения ( $D$ , м. д.) экспериментальных величин  $\delta\text{C}$  в соединениях  $\text{R}^1-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^2$  от рассчитанных значений [41]

Соединение	$R^1$	$R^2$	$D$	Соединение	$R^1$	$R^2$	$D$
1	$\text{Et}_3\text{Ge}$	<i>n</i> - $\text{C}_6\text{H}_{11}$	-4,2	17	<i>n</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4$	$\text{P(O)(OEt)}_2$	-4,9
2	$\text{Et}_3\text{Sn}$	<i>n</i> - $\text{C}_6\text{H}_{11}$	-5,2	18	Ph	$\text{P(O)(OEt)}_2$	-4,2
3	$\text{Et}_3\text{Sn}$	<i>n</i> -Bu	-3,7	19	<i>n</i> - $\text{MeC}_6\text{H}_4$	$\text{P(O)(OEt)}_2$	-4,4
4	$\text{Me}_3\text{Si}$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-3,8	20	<i>n</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4$	$\text{P(O)(OEt)}_2$	-5,2
5	$\text{HOCH}_2$	$\text{CH}_2[\text{NMe}(\text{Et})_2]\text{I}^\oplus$	-8,1	21	<i>n</i> - $\text{MeOC}_6\text{H}_4$	$\text{P(O)(OEt)}_2$	-4,0
6	$\text{I}[(\text{Et})_2\text{MeNCH}_2]^\oplus$	$\text{CH}_2\text{OH}$	-5,8	22	Ph	$\text{C}\equiv\text{N}$	-3,2
7	$\text{Me}_3\text{Si}$	$\text{CH}_2\text{OH}$	-3,2	23	$\text{HOCH}_2$	$\text{C}\equiv\text{CPh}$	-3,8
8	$\text{Et}_3\text{Ge}$	$\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O}$	-7,1	24	OEt	OEt	-6,7
9	$\text{Et}_3\text{Ge}$	$\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5$	-3,7	25	$\text{Me}_3\text{Ge}$	$\text{C}_6\text{F}_5$	3,6
10	$\text{Et}_3\text{Si}$	$\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O}$	-3,2	26	$\text{Me}_3\text{Si}$	$\text{C}\equiv\text{N}$	4,9
11	$\text{PhC(O)}$	$\text{C(O)Ph}$	-4,6	27	$\text{Me}_3\text{Sn}$	$\text{C}\equiv\text{N}$	6,5
12	$\text{Me}_3\text{Si}$	OEt	-4,0	28	$\text{N}\equiv\text{C}$	$\text{SnMe}_3$	-3,1
13	$\text{Et}_3\text{Ge}$	CONH	3,9	29	$\text{Et}_3\text{Ge}$	<i>трем</i> -Bu	-3,1
14	$\text{Et}_3\text{Ge}$	COMe	4,3	30	$\text{Me}_3\text{Sn}$	<i>трем</i> -Bu	-4,7
15	$\text{Me}_3\text{Ge}$	OEt	-4,6	31	$\text{Et}_3\text{Sn}$	<i>трем</i> -Bu	-3,8
16	$\text{Et}_3\text{Sn}$	OEt	-6,5	32	$\text{Me}_3\text{Sn}$	Et	-3,3
				33	$\text{Me}_3\text{Si}$	$\text{SnMe}_3$	3,2

3,0 м. д. Если исключить из рассмотрения соединения 5 и 6 (данные, полученные в  $\text{H}_2\text{O}$  [49]), то окажется, что из 31 соединения 28 ( $>90\%$ ) имеют заместители  $\text{ЭR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ , где  $\text{Э}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{P}$ , что, несомненно, не случайно. Рассмотрим более подробно причину наблюдаемого явления.

### 3. Встречная поляризация $\pi$ -систем тройных связей

В ацетилене  $\pi$ -электронные системы тройной связи энергетически вырождены, т. е.  $\pi$ -заряд распределен в аксиальных позициях, симметричных относительно оси молекулы. Заместители в зависимости от их симметрии в большей или меньшей степени снимают это вырождение. Менее всего вырождение снимается, по-видимому, алкильными заместителями и галогенами, при наличии которых симметрия молекул близка к  $\text{C}_{2v}$  и барьер вращения невелик. Неэквивалентность  $\pi$ -орбиталей тройной связи возрастает с увеличением этого барьера, достигая максимальных значений в случае заместителей, имеющих плоскость симметрии (группы COR, Ph,  $\text{CH}=\text{CH}_2$  и т. д.). Такие заместители способны взаимодействовать только с одной из  $\pi$ -систем тройной связи, поляризуя ее, либо вступая с

ней в сопряжение (осуществляется заметный перенос  $\pi$ -заряда). Поляризация второй, ортогональной  $\pi$ -системы может частично компенсировать перераспределение  $\pi$ -заряда в первой, т. е. происходит встречная поляризация ортогональных  $\pi$ -систем тройной связи. Предположения о возможности такого явления высказывались в работах [29—31] (см. выше).

Если в дизамещенных ацетиленов каждый из заместителей взаимодействует только с одной  $\pi$ -электронной системой тройной связи, то эффективность взаимодействия между самими заместителями может быть минимальной, а их влияние на тройную связь вполне независимым. Обнаруженная аддитивность эффектов заместителей подтверждает такие представления. В дизамещенных этиленах и бензолах заместители взаимодействуют с одной  $\pi$ -системой и их влияние не может быть независимым. Поэтому понятна и неаддитивность влияния заместителей на  $\delta C_{sp^2}$  в таких системах.

Общие закономерности влияния заместителей на экранирование этинильных атомов углерода можно сформулировать на основе представлений о встречной поляризации следующим образом.

1. Если заместитель взаимодействует только с одной  $\pi$ -системой тройной связи, то в результате встречной поляризации его воздействие на  $\delta C_{sp}$  равно или меньше воздействия на двойную связь.

2. Если заместитель взаимодействует одновременно с обеими  $\pi$ -системами тройной связи, то встречная поляризация затруднена, и его воздействие на  $\delta C_{sp}$  равно или больше воздействия на двойную связь.

3. Наибольшие отклонения от аддитивности характерны для дизамещенных ацетиленов, в которых один из заместителей способен взаимодействовать с обеими  $\pi$ -системами, а другой, независимо от симметрии, оказывает комплиментарный или конкурентный  $\pi$ -электронный эффект.

Последнее подтверждается данными табл. 2: акцепторные свойства Si, Ge, Sn, P по отношению к  $\pi$ -системе мало зависят от угла поворота соответствующего заместителя относительно кратной связи [50]. По той же причине следует ожидать значительных отклонений для этиниловых эфиров, в которых атом кислорода обладает  $\pi$ -донорной способностью по отношению к обеим ортогональным  $\pi$ -системам [33]. Наконец, ортогональные орбитали соседних тройных связей также взаимодействуют между собой одинаково.

Два первых положения подтверждаются анализом относительного воздействия различных заместителей на экранирование  $\alpha$ - и  $\beta$ -углеродных атомов кратной связи в винильных и этинильных соединениях (табл. 3). В таблице указаны также резонансные константы заместителей  $\sigma_R^0$  и  $(\sigma_R^0)_{tw}$  [33], которые соответствуют взаимодействию заместителей с двумя ортогональными  $\pi$ -системами тройной связи. Знаки этих констант всегда одинаковы, но  $(\sigma_R^0)_{tw}$  равны или меньше  $\sigma_R^0$ . Численные значения констант указывают на неэквивалентность в некоторых случаях  $\pi$ -систем тройных связей и на возможность их встречной поляризации. В табл. 3 не включены данные для соединений с  $R = Et_3Ge$  и  $Et_3Sn$ , так как они совпадают с данными для  $R = Et_3Si$ . Все результаты, за исключением тех, которые отвечают соединениям с группами  $EtS$  и  $N \equiv C$ , полностью удовлетворяют развитаемой модели встречной поляризации  $\pi$ -орбиталей тройной связи.

Обоснованность концепции встречной поляризации тройной связи подтверждается расчетом распределения  $\pi$ -электронной плотности в ряде модельных АС, проведенным неэмпирическим методом в базисе ОСТ-4ГФ (табл. 4). Встречный перенос  $\pi$ -заряда по ортогональным  $\pi$ -системам ацетиленового фрагмента отмечается для молекул аминокетилена, этилальдегида и фосфинацетилена<sup>2</sup>, т. е. при наличии заместителей ( $\pi$ -донорных и  $\pi$ -акцепторных), способных к непосредственному взаимодействию только с одной  $\pi$ -системой тройной связи.

<sup>2</sup> Расчет молекулы фосфинацетилена проведен в *sp*-базисе (без учета *d*-орбиталей), поэтому атом фосфора выступает как  $\pi$ -донор за счет неподеленной электронной пары.

Воздействие различных заместителей ( $\Delta\delta$  C) на экранирование  $\alpha$ - и  $\beta$ -углеродных атомов двойной и тройной связей в монозамещенных производных этилена и ацетилена

R	R—CH=CH <sub>2</sub>		R—C $\equiv$ CH		Наличие встречной поляризации (+, —)	$\sigma_R^0$	$(\sigma_R^0)_{tw}$
	$\Delta\delta$ C $_{\alpha}$	$\Delta\delta$ C $_{\beta}$	$\Delta\delta$ C $_{\alpha}$	$\Delta\delta$ C $_{\beta}$			
Me	3,2	—16,6	—2,9	—14,7	+	—0,10	—0,10
<i>трет</i> -Bu	—0,3	—16,3	—10,7	—7,8	+	—0,13	—0,13
EtO	—3,1	—47,0	—42,8	—58,5	—	—0,44	—0,23
EtS	—10,9	—23,2	—20,0	—0,5	+	—0,25	—0,05
Et <sub>3</sub> Si	16,1	8,0	18,5	23,1	—	0,03	0,03
N $\equiv$ C	—10,4	13,6	—10,1	4,4	+	0,10	0,10
CH <sub>2</sub> =CH	—16,1	—22,9	—20,0	—10,3	+	—	—
Ph	—7,6	—20,7	—10,1	—6,0	+	—0,10	—0,06
HOOC	—15,8	14,6	—21,9	11,7	+	0,24	0,0
HOOC	—16,4	7,1	—19,2	2,2	+	0,29	0,0
Cl *	—29,8	—18,5	—45,3	—27,9	—	—0,22	—0,22
(OEt) <sub>2</sub> (O)P *	0,7	11,6	2,1	16,0	—	—	—
Me <sub>2</sub> N *	—25,2	—44,0	—25,1	—28,8	+	—0,53	—0,13

Примечание. Указаны эффекты относительно насыщенных соединений, т. е.  $\Delta\delta C_{sp^2(sp)} = (\delta C_{sp^2(sp)} - \delta C_{sp^2(sp)}^0) - (\delta C_{sp^3} - \delta C_{sp^3}^0)$ . Использованы значения  $\delta C_{sp}^0$  (HC $\equiv$ CH) = 72,0,  $\delta C_{sp^2(CH_2=CH_2)}^0$  = 122,8,  $\delta C_{sp^3(CH_3CH_3)}^0$  = 5,7.

\* Оценка сделана для 1,2-*транс*-дизамещенных этиленов и дизамещенных ацетиленов.

Таблица 4

Распределение электронного заряда ( $q_{\pi} \cdot 10^3$ ) в ацетиленовом фрагменте соединений H—C $_{\beta}$ ≡C $_{\alpha}$ —X [41]

X	$qC_{\alpha}$			$qC_{\beta}$		
	$\pi_y$	$\pi_z$	$\Sigma\pi$	$\pi_y$	$\pi_z$	$\Sigma\pi$
H	0	0	0	0	0	0
CH=CH <sub>2</sub>	1	16	17	—6	—20	—26
CHO	—16	16	0	36	—15	21
COOH	—19	1	—18	36	4	40
NH <sub>2</sub> (плоская молекула)	—48	58	10	44	—134	—90
NH <sub>2</sub> (неплоская молекула)	—31	38	7	21	—93	—72
PH <sub>2</sub>	31	—51	—20	—25	26	1
OH	19	—30	—11	—79	1	—78
F	—28	—28	—56	—48	—48	—96

Атом фтора эффективно взаимодействует с обеими  $\pi$ -системами тройной связи. Это вызывает наибольший перенос в данном случае отрицательного  $\pi$ -заряда на терминальный атом углерода тройной связи, что также находится в согласии с экспериментом.

Наличие двух различных по симметрии гибридных орбиталей, к которым принадлежат неподеленные электронные пары атома кислорода в гидроксиацетилене, в случае плоской конформации молекулы предопределяет эффективное взаимодействие с одной из неподеленных пар, тогда как вклад другой в соответствующую  $\pi$ -МО значительно меньше и компенсирует возможный встречный перенос заряда (табл. 4).

Результаты, представленные в табл. 3 и 4, позволяют оценить чувствительность химических сдвигов *sp*-углеродных атомов к  $\pi$ -электронным эффектам (она составляет 600 м. д./ед. заряда, что примерно втрое выше аналогичной характеристики *sp*<sup>2</sup>-углеродных атомов замещенных этиленов).

В целом результаты квантовохимических расчетов монозамещенных ацетиленов, анализ значений  $\delta C_{sp}$  в моно- и дизамещенных ацетиленах,



их сопоставление с аналогичными результатами для дизамещенных этиленов свидетельствуют о встречной поляризации ортогональных  $\pi$ -систем тройной связи.

#### 4. Способность тройной связи к передаче эффектов заместителей

Рассмотрим характер и степень передачи электронных эффектов групп  $X$  через тройную связь на примере соединений  $X-C\equiv C-R$ , где  $R=Ph$ ,  $CH=CH_2$  или  $C\equiv CH$ .

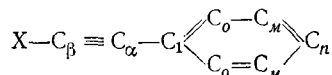
В винилацетилене  $X-C_\alpha\equiv C_\beta-C^1H=C^2H_2$  [51–53] зависимость между изменениями  $\delta C_\beta$  и  $\delta C^2$  в явном виде отсутствует. Можно отметить, что воздействие  $X$  на тройную связь носит специфический характер, так как заместитель  $X$  вызывает смещение  $\delta C_\beta$  более чем на 40 м. д., тогда как  $\delta C^2$  смещается только на 4, а  $\delta C^1$  — всего на 2 м. д. Воздействие  $X$  на терминальную винильную группу в основном проявляется в поляризации  $\pi$ -электронов диполем связи  $X-C$  (изменения  $\delta C^1$  и  $\delta C^2$  имеют противоположную направленность и согласуются с направлением диполя). Это видно из сравнения  $\delta C$  в двух соединениях  $Et_2NCH_2C_\alpha\equiv C_\beta-C^1H=C^2H-S\dot{E}t(A)$  и  $[Et_2Me\dot{N}CH_2-C_\alpha\equiv C_\beta-C^1H=C^2H-S\dot{E}t]I(B)$  [54]:

	$C_\alpha$	$C_\beta$	$C^1$	$C^2$
$\delta C(A)$ , м. д.	92,4	81,6	104,9	139,6
$\delta C(B)$ , м. д.	87,2	84,1	101,9	144,8
$\Delta\delta C$	-5,2	2,5	-3,0	5,2

Представленные результаты, как и известные данные для диацетиленовых соединений [53, 55–57], полностью согласуются с моделью существенной поляризации тройной связи.

Охарактеризовать способность тройной связи передавать электронные эффекты на бензольное кольцо и выяснить степень взаимодействия этильной и фенильной групп наиболее корректно позволяет анализ данных для  $\beta$ -замещенных фенилацетиленов  $X-C\equiv CPh$ . Этот ряд соединений привлекателен тем, что значения  $\delta C$  в соединениях  $X-Ph$  известны практически для любых групп  $X$ , фрагмент  $Ph-C_\alpha\equiv C_\beta-X$  имеет жесткую конформацию, а наличие в бензольном кольце четырех индикаторных центров облегчает классификацию эффектов групп  $X$ .

Значения  $\delta C$  для 39  $\beta$ -замещенных фенилацетиленов



приведены в работе [41]. Как и в других рядах соединений, здесь не обнаруживается даже качественной связи  $\delta C_{sp}$  с каким-либо из наборов  $\sigma$ -констант групп  $X$ . Рассмотрим закономерности изменения степени экранирования ароматических атомов углерода. Их изменения составляют 9,2, 10,0, 4,0 и 18,0 м. д. для  $C_1$ ,  $C_o$ ,  $C_m$  и  $C_n$  соответственно. Причем, влияние заместителя  $X$  на экранирование атомов  $C_{sp}^2$  в соединениях  $X-C\equiv C-Ph$  формально имеет одинаковую природу [41], как следует из уравнений

$$\begin{aligned}\delta C_m &= 0,183(0,006)\delta C_n + 104,9(0,8), \\ r &= 0,985, s = 0,14; \\ \delta C_o &= 0,545(0,018)\delta C_n + 61,5(2,3), \\ r &= 0,981, s = 0,41; \\ \delta C_1 &= -1,27(0,07)\delta C_n + 286,5(8,4), \\ r &= 0,97, s = 0,46.\end{aligned}\tag{4}$$

Основными причинами влияния  $X$  на бензольное кольцо являются полевой и резонансный эффекты [41], наиболее полно описываемые для различных замещенных бензола резонансными ( $R$ ) и полевыми ( $F$ ) константами [58]. Разность значений  $\delta C$  в пара- и мета-положениях кольца

в  $X-\text{Ph}$  обычно определяется чисто резонансным эффектом группы  $X$  [59]. В нашем случае соответствующее уравнение имеет вид

$$\delta C_n - \delta C_m = 0,22(0,09) + 4,7(0,3)F + 4,9(0,5)R, \\ r = 0,987, s = 0,2, n = 14. \quad (5)$$

Следовательно, эффект поля является основным фактором влияния групп  $X$  на ароматический фрагмент через тройную связь. К подобному заключению приводит также рассмотрение экранирования протона у  $\beta$ -углеродного атома тройной связи в пара-замещенных фенилацетиленов  $X-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_\alpha \equiv \text{C}_\beta-\text{H}$ , проведенное в работе [29].

Способность мостиковой группы  $-\text{C} \equiv \text{C}-$  передавать влияние заместителей можно оценить путем сопоставления величин  $\delta C_n$  в соединениях  $\text{Ph}-X$ ,  $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CHX}$  (*транс*-изомер) и  $\text{Ph}-\text{C} \equiv \text{CX}$ . Ниже приведены уравнения регрессии (значения  $\delta C_n$  приведены относительно соответствующих незамещенных соединений с  $X=\text{H}$ ). Для монозамещенных бензолов величины  $\delta C_n$  взяты из [60], а для *транс*-стиролов — из [61].

$$\delta C_n(\text{PhC} \equiv \text{CX}) = 0,55(0,02)\delta C_n(\text{PhX}) + 0,75(0,18), \quad (6a) \\ r = 0,98, s = 0,8, n = 29;$$

$$\delta C_n(\text{PhCH}=\text{CHX}) = 0,88(0,04)\delta C_n(\text{PhC} \equiv \text{CX}) - 0,19(0,09), \quad (6b) \\ r = 0,99, s = 0,2, n = 11.$$

Коэффициент проводимости в уравнении (6a) совпадает со значениями, определенными на основе изучения реакционной способности бензольных мостиковых систем (см., например, [62]). Из уравнения (6b) следует, что коэффициент проводимости эффектов заместителей на бензольное кольцо через тройную связь близок к соответствующей величине для двойной связи. Высокий достоверный уровень соотношения (6b) может служить свидетельством близости формальных механизмов передачи эффектов замещения через двойную и тройную углерод-углеродные связи.

## 5. Особенности влияния заместителей на экранирование $C_{sp}$

**Элементы IVA группы.** Рассмотрение природы влияния заместителей на экранирование *sp*-углеродных атомов  $\text{AC}$  целесообразно проводить, сравнивая экспериментальные значения  $\delta C_{sp}$  в самом ацетилене и его монозамещенных, либо анализируя найденные величины аддитивных вкладов (см. табл. 1).

Особенности влияния алкильных групп на  $\delta C_{sp}$  видны из сравнения соответствующих данных для замещенных ацетиленов, этанов [63], этиленов [64, 65] и бензолов [60, 66] (величины  $\delta C$  атомов углерода этих соединений представлены в табл. 5).

Между величинами  $\delta C$  в рядах алкилацетиленов и алкилэтиленов наблюдается хорошая взаимосвязь, причем экранирование  $C_\alpha$  в ряду алкилацетиленов менее чувствительно (примерно на 30%) к природе алкильного заместителя, чем в ряду алкилэтиленов [67]. Величины  $\delta C_{sp}$   $\beta$ -углеродных атомов в алкилзамещенных ацетиленов остаются практически неизменными внутри ряда. Это характерно также для атомов  $C_n$  бензольного кольца и отражает независимость величины  $\pi$ -поляризации ненасыщенного фрагмента от размера алкильной группы. Рост экранирования атомов  $C_\beta$  в этинильных и винильных производных и атомов  $C_o$  в фенильных производных — следствие усиления пространственных взаимодействий этих атомов с алкильной группой при увеличении ее объема.

Совершенно иначе влияют на этинильный фрагмент заместители, содержащие другие атомы IVA группы. Поскольку эффекты групп  $\text{Alk}_3\text{Э}$  мало зависят от характера  $\text{Э}$  ( $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ ) и  $\text{Alk}$ , рассмотрим их на примере только одной группы  $\text{Et}_3\text{Si}$ . Величины  $\delta C$  углеводородных фрагментов, содержащих в качестве заместителя группу  $\text{Et}_3\text{Si}$  (данные взяты из работы [74]), приведены в табл. 5. Дезэкранирующее действие груп-

Химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  (м. д. от ТМС) замещенных этанов, этиленов, ацетиленов и бензолов

R	$\text{R}-\text{C}_\alpha\text{H}_2-\text{C}_\beta\text{H}_3$		$\text{R}-\text{C}_\alpha\text{H}=\text{C}_\beta\text{H}_2$		$\text{R}-\text{C}_\alpha\equiv\text{C}_\beta\text{H}$	
	$\text{C}_\alpha$	$\text{C}_\beta$	$\text{C}_\alpha$	$\text{C}_\beta$	$\text{C}_\alpha$	$\text{C}_\beta$
H	5,7	5,7	122,8	122,8	72,0	72,0
Me	15,9	15,4	136,2	115,9	79,3	67,0
Et	24,8	13,0	140,2	113,3	85,0	67,3
изо-Pr	31,6	11,3	146,0	111,3	89,3	67,7
трет-Bu	36,5	8,5	149,3	109,3	92,1	67,0
$\text{Et}_3\text{Si}$	2,8	6,9	137,8	132,6	86,2	95,4

R	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_5$			
	$\text{C}_1$	$\text{C}_o$	$\text{C}_m$	$\text{C}_n$
H	128,5	128,5	128,5	128,5
Me	137,8	129,3	128,5	125,6
Et	144,1	128,1	128,5	125,9
изо-Pr	148,7	126,6	128,6	126,1
трет-Bu	149,1	125,4	128,4	125,9
$\text{Et}_3\text{Si}$	140,4	133,6	128,6	128,7

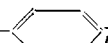
пы  $\text{Alk}_3\text{Э}$  на атом  $\text{C}_\beta$  тройной связи сильнее, чем в случае одинарной (в 20 раз) и двойной (в 2,5 раза) связей, тогда как экранирование  $\text{C}_\alpha$  всех ненасыщенных фрагментов одинаково [52]. Повышенные  $\pi$ -акцепторные свойства атомов Si, Ge, Sn по отношению к тройной связи объясняют их способностью участвовать во взаимодействии с обеими ее  $\pi$ -системами [68]. Тот факт, что группы  $\text{Alk}_3\text{Э}$  существенно дезэкранируют атомы  $\text{C}_\beta$  ( $\text{C}_o$ ) ненасыщенных фрагментов и практически не влияют на  $\text{C}_n$  бензольного кольца, позволяет исключить из рассмотрения механизм воздействия через  $\pi$ -поляризацию и  $p_\pi-d_\pi$ -сопряжение. Поскольку группы  $\text{Alk}_3\text{Э}$  воздействуют преимущественно на два ближайших ненасыщенных атома углерода, можно считать, что в образовании молекулярной орбитали (МО), ответственной за перенос заряда с  $\pi$ -системы заместителя на атом Э, участвуют атомные орбитали двух ближайших  $sp^2$ - или  $sp$ -углеродов, что согласуется с моделью участия в донорно-акцепторном взаимодействии вакантных  $\sigma^*$ -орбиталей связей Э—С [68].

**Элементы VIA и VIIA групп.** Алкокси- и ароксигруппы существенно экранируют атом  $\text{C}_\beta$  у тройной связи, смещая его сигнал на 20—30 м. д. по отношению к сигналу атома углерода ТМС [20, 21, 69], что объясняют эффективным сопряжением неподеленных электронных пар (НЭП) атома кислорода с  $\pi$ -электронной системой тройной связи, т. е. заметным вкладом канонической структуры вида  $\text{R}-\text{O}^+=\text{C}=\text{C}^-\text{H}$ . Степень такого взаимодействия рассмотрена на примере этилиновых эфиров [69]. Экранирование атома  $\text{C}_\beta$  в эфире  $\text{PhOC}_\alpha\equiv\text{C}_\beta\text{H}$  меньше, чем в эфире  $\text{EtOC}_\alpha\equiv\text{C}_\beta\text{H}$  (разность смещений 10 м. д.) ввиду конкурентного взаимодействия двух  $\pi$ -электронных заместителей с эфирным кислородом как донором электронов. Это подтверждает сравнение величин  $\delta\text{C}$  фенильной группы (м. д. относительно  $\delta\text{C}_{\text{ТМС}}$ ) у трех изоэлектронных эфиров  $\text{R}-\text{O}-\text{Ph}$ :

R	$\text{C}_1$	$\text{C}_o$	$\text{C}_m$	$\text{C}_n$
$\text{CH}_3-\text{CH}_2$	159,26	114,53	129,38	120,57
$\text{CH}_2=\text{CH}$	156,25	117,03	129,24	122,67
$\text{CH}\equiv\text{C}$	155,54	114,81	129,36	124,23

Сравнение экранирования  $\text{C}_n$  в этих соединениях показывает, что делокализация заряда НЭП кислорода на бензольное кольцо понижается

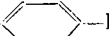
Величины смещений химических сдвигов атомов  $C_n$  бензольного кольца и  $C_\beta$  кратной связи (в м. д.) и их чувствительность к эффектам заместителя

X в соединениях X——R.

R	$\Delta C_n$	$\Delta C_\beta$	$\Delta C_\beta/\Delta C_n$	$\lambda(C_n)$	$\lambda(C_\beta)$	$\rho_R(C_\beta)/\rho_R(C_n)$	$\rho_F(C_\beta)/\rho_F(C_n)$
$CH_2=CH$	13,1	7,0	0,54	6,8	2,6	0,45	1,03
$CH \equiv C$	13,8	6,1	0,44	6,4	1,8	0,28	0,98
$CH_2=CHO$	10,6	5,5	0,52	6,9	1,9	0,32	1,17
$CH \equiv CO$	10,0	2,9	0,29	8,8	1,7	0,20	1,00
$CH \equiv CCH_2O$	11,2	1,6	0,14	6,1	1,0	0,08	0,45

Примечание.  $\Delta C$  — диапазон изменений  $\delta C$  при изменении X в ряду от акцептора  $NO_2$  до донора  $OMe$ ;  $\lambda = \rho_R/\rho_F$  — отношение чувствительности  $\delta C$  к резонансному и полевому эффектам, полученное на основании статистически надежных корреляций ( $r \geq 0,99$ ).

при переходе от винилового к этиниловому эфиру в 1,4 раза, а при переходе от этилового к этиниловому — в 2 раза<sup>3</sup>, т. е. перенос заряда с кислорода на тройную связь заметно выше, чем на двойную. Это следует из сравнения избыточного экранирования атома  $C_\beta$  этинильной группы (смещение сдвига на 38,4 м. д. относительно ацетилена) и винильной группы (на 28,2 м. д. относительно этилена) [69]. Учитывая разную чувствительность экранирования атомов  $C_{sp}$  и  $C_{sp^2}$  к изменению на них зарядовой плотности [29], можно заключить, что избыточный заряд на  $C_\beta$  в этиниловом эфире в 1,6 раза выше, чем в виниловом. Близкое значение избыточного заряда вытекает из результатов [33, 50], при условии, что в ацетиленовых эфирах в  $p_\pi$ -взаимодействие с кислородом вступают обе ортогональные  $\pi$ -орбитали тройной связи. Эти результаты согласуются с результатами расчета распределения заряда в гипотетических молекулах  $HC \equiv CON$  и  $H_2C \equiv CHON$  методом ОСТ-3Г [70].

Для пара-замещенных этинил- [69], винил- [23] и пропаргилфениловых [71] эфиров, замещенных стирилов [72] и фенилацетиленов [29] проведено сопоставление чувствительности химических сдвигов атомов  $C_n$  бензольного кольца и  $C_\beta$  кратной связи группы R к эффектам заместителя X в соединениях X——R.

Из данных табл. 6 видно, что  $\Delta C_n$  в этих рядах соединений достаточно близки, в отличие от  $\Delta C_\beta$ . Отношение  $\Delta C_\beta/\Delta C_n$  заметно ниже для этиниловых и особенно пропаргилловых эфиров. Цифры, представленные в последних двух колонках табл. 6 свидетельствуют об уменьшении в случае замещенных ацетиленов резонансного эффекта при неизменности полевого, т. е.  $\pi$ -индукционного эффекта. Он, как и следовало ожидать, становится доминирующим в пропаргилловых эфирах. Это подтверждает и наличие взаимосвязи между  $\delta C$  в пара-замещенных пропаргилловых эфирах  $CH \equiv CCH_2O-C_6H_4-X$  и дипольными моментами [73] соответствующих монозамещенных производных бензола  $Ph-X$ :

$$\begin{aligned} \delta C_\beta &= 0,34 (0,04) \mu_{PhX}, \\ r &= 0,975, s = 0,14, n = 7. \end{aligned} \quad (7)$$

<sup>3</sup> Перенос заряда с эфирного атома кислорода на бензольное кольцо наиболее корректно оценивать по изменению  $\delta C_n$  (эта величина пропорциональна изменению заряда на этом атоме);

	$\delta C_n$ , м. д.	$\Delta \delta C_n$ , м. д. (относительно бензола)
$C_6H_6$	128,5	0
$C_6H_5OC_6H_5$	120,4	-8,1
$CH_2=CHOC_6H_5$	122,7	-5,8
$CH \equiv COC_6H_5$	124,2	-4,3

т. е. перенос заряда на бензольное кольцо при переходе от этилового к виниловому эфиру будет уменьшаться в  $(-8,1/-5,8) \sim 1,4$  раза, а при переходе от этилового к этиновому — в  $(-8,1/-4,3) \sim 2$  раза.

Таким образом, влияние способных к сопряжению заместителей на экранирование атомов углерода тройной связи через насыщенный фрагмент осуществляется путем ее  $\pi$ -поляризации.

Приведенные результаты характеризуют способность мостиковых групп передавать электронные эффекты и указывают на ошибочность использования «трансмиссионных факторов» отдельных мостиковых групп как их устойчивых характеристик [62]. Сравнение значений  $\Delta C_\beta / \Delta C_\alpha$  для четырех первых соединений убеждает, что способность эфирного кислорода к передаче возмущений существенно неодинакова даже в достаточно близких структурных рядах и зависит от конформационного строения молекул, характера группы-детектора и, наконец, от выбранного для сопоставления свойства или параметра этой группы. Атом эфирного кислорода обладает повышенной  $\pi$ -донорной способностью по отношению к тройной связи благодаря тому, что он может одновременно взаимодействовать с двумя ортогональными  $\pi$ -орбиталями. Это находит отражение в неуниверсальности существующих шкал резонансных констант  $\sigma_R$  (возможное исключение — упомянутая выше шкала Катрицкого [33, 50]), обусловленной неодинаковой эффективностью взаимодействия группы R с различными (по характеру симметрии  $\pi$ -системы) ненасыщенными фрагментами. В соединениях  $\text{Alk}\text{ЭC}_\alpha \equiv \text{C}_\beta \text{R}$ , где Э = S, Se, Te для атомов  $\text{C}_\alpha$  (независимо от характера R) характерно усиление экранирования; XC смещается на 9—11 м. д. при переходе от сульфидов к селенидам и на 33—36 м. д. — при переходе от сульфидов к теллуридам. Атом  $\text{C}_\beta$ , наоборот, дезэкранируется, соответствующие смещения составляют 5—6 и 17—18 м. д. [53]. Очевидно, что халькогены проявляют  $\pi$ -акцепторные свойства по отношению к тройной связи, поскольку группы EtS и EtCH<sub>2</sub>, имеющие близкие индукционные константы, оказывают существенно разное воздействие на винильный и этинильный фрагменты при схожем влиянии на этильную группу ( $\delta C$  в м. д.) [74]:

	$\text{R}-\text{C}_\alpha\text{H}_2-\text{C}_\beta\text{H}_3$		$\text{R}-\text{C}_\alpha\text{H}=\text{C}_\beta\text{H}_2$		$\text{R}-\text{C}_\alpha\equiv\text{C}_\beta\text{H}$	
	$\text{C}_\alpha$	$\text{C}_\beta$	$\text{C}_\alpha$	$\text{C}_\beta$	$\text{C}_\alpha$	$\text{C}_\beta$
$\delta C(\text{R}=\text{EtS})$	26,5	15,8	132,7	109,7	74,0	82,2
$\delta C(\text{R}=\text{EtCH}_2)$	22,6	13,7	137,6	113,5	83,6	68,2
$\Delta\delta C$	3,9	2,1	-4,9	-3,8	-9,6	14,0

Если  $\pi$ -электронное воздействие тиоэтильной группы на атом  $\text{C}_\beta$  двойной связи является экранирующим, то в случае тройной связи оно имеет обратный знак и втрое большую величину. Возможно, что в последнем случае это воздействие носит характер  $d_\pi$ - $p_\pi$ -сопряжения. Такому сопряжению способствует возрастание электроотрицательности заместителя у сульфидного атома серы [68, 75]. Это подтверждают спектры рентгеновской флуоресценции соединений  $\text{Alk}\text{ЭC}\equiv\text{CH}$ , которые указывают на наличие заметного заряда на  $3d$ -орбиталях атома серы [76]. Неэмпирический расчет молекулы  $\text{HSC}\equiv\text{CH}$  в сжатом базисе STO-3G [70] свидетельствует, тем не менее, о существовании на этинильном фрагменте значительного отрицательного заряда ( $-0,19$ ). Основываясь на концепции  $\pi$ -акцепторной природы дезэкранирования атома  $\text{C}_\beta$ , можно прийти к выводу, что поскольку оно существенно возрастает от серы к теллуру, то  $\pi$ -взаимодействие  $5d$ - $2p$  энергетически наиболее выгодно. Ввиду неожиданности такого заключения рассмотрим особенности влияния элементов VIA группы на  $\delta C$  ближайших углеродных атомов группы R в сериях изоэлектрических соединений IVA, VIA и VIIA групп (табл. 7). С ростом номера периода экранирование атома  $\text{C}_{sp^3}$ , находящегося в  $\alpha$ -положении к элементу VIA группы приводит к возрастанию XC на 50—70 м. д., а  $\delta C_\beta$  практически не меняется. В ряду галогеналканов характер изменений  $\delta C$  аналогичен, хотя их диапазон на 20—30% шире [79, 80]. В изоэлектрической серии соединений IVA группы,  $\text{Alk}_3\text{ЭR}$ , изменения  $\delta C$  алкильной группы не являются регулярными, а их диапазон значительно уже [81].

Таблица 7

Влияние гетероатомных групп  $\text{Alk}_n\text{Э}$  на экранирование  $\alpha$ - и  $\beta$ -углеродных атомов замещенных производных ацетилена, бензола и этана (смещение ХС, м. д.) [78]

n	Э	Электроотрицательность $E^*_\text{Э}$	$\text{Alk}_n\text{Э}-\text{C}\equiv\text{CH}$		$\text{Alk}_n\text{Э}-\text{Ph}$		$\text{Alk}_n\text{Э}-\text{Et}$	
			$\delta\text{C}_\alpha$	$\delta\text{C}_\beta$	$\delta\text{C}_\alpha$	$\delta\text{C}_\beta$	$\delta\text{C}_\alpha$	$\delta\text{C}_\beta$
3	C	2,50	19,9	-5,0	22,5	-3,2	—	—
	Si	1,74	17,3	21,7	11,7	4,9	-1,1	1,7
	Ge	2,02	17,2	20,3	13,7	4,5	0,1	3,2
	Sn	1,72	17,3	24,3	13,4	7,4	-3,4	5,1
1	$\Delta^{**}$	-0,02	0,0	2,6	1,7	2,5	-2,3	3,4
	O	3,50	22,1	-50,9	31,3	-14,0	57,3	9,2
	S	2,44	2,4	8,9	8,4	0,1	21,5	8,7
	Se	2,48	-8,2	14,9	1,9	3,8	15,2	9,7
0	Te	2,01	-34,3	27,0	-16,5	9,6	-6,1	10,5
	$\Delta^{**}$	-0,43	-36,7	18,1	-24,9	9,7	-27,6	1,8
	F	4,10	—	—	35,3	-13,9	63,6	8,9
	Cl	2,83	-11,1	-14,7	6,6	-1,6	34,2	13,0
	Br	2,74	-29,4	-3,7	-5,2	3,5	20,6	14,6
	I	2,21	-71,1	13,3	-13,8	10,4	-5,5	15,9
	$\Delta^{**}$	-0,62	-60,0	23,0	-38,4	12,0	-39,7	2,9

Примечание. Величины смещения химических сдвигов приведены относительно соответствующих незамещенных соединений.

\* Приведены величины электроотрицательностей гетероатомов, взятые из [77].

\*\* Приведены разности соответствующих величин при переходе от элементов 3-го к элементам 5-го периода.

Экранирующее действие халькогенов на  $\text{C}_\alpha$  в случае  $sp^2$ -углеродных атомов возрастает с увеличением номера периода, как и в случае  $sp^3$ -углеродных атомов, хотя диапазон изменения  $\delta\text{C}$  в последнем случае несколько шире. Значения  $\delta\text{C}_\beta$  для атомов  $\text{C}_{sp^2}$  растут с увеличением порядкового номера Э, причем для этиленового фрагмента этот рост более значителен, чем для фенильного (табл. 7). Это вызвано, по-видимому, перераспределением  $\pi$ -заряда гетероатома в случае фенильного заместителя между двумя орто- и пара-положениями [78].

Величина  $\delta\text{C}_{sp}$  изменяется под влиянием гетероатома Э ( $\text{Э}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) примерно также, как и в галогенацетилене, но иначе, чем в ацетиленовых производных элементов IVA группы (табл. 7).

В изоэлектронных сериях соединений элементов IVA, VIA и VIIA групп (табл. 7) значительный вклад в изменение экранирования атомов  $\text{C}_\alpha$  и  $\text{C}_\beta$  тройной связи в халькогенидах и галогенидах, по-видимому, дает «эффект тяжелого атома». Наличие такого эффекта для галогенов отмечалось в работах [80, 82, 83]. Хотя электроотрицательность элементов IVA группы изменяется также значительно, этого эффекта в данном случае не проявляется. Можно предложить следующую качественную модель наблюдаемого явления. Воздействие элементов различных групп периодической системы на соседние углеводородные фрагменты определяется наличием у этих элементов различного числа НЭП (0 для C, Si, Ge, Sn, Pb; 2 для O, S, Se, Te; 3 для F, Cl, Br, I), способных взаимодействовать с заместителями на расстоянии тем сильнее, чем больше возрастает внутри группы диффузность соответствующих  $p$ -орбиталей. Размер заместителя, наличие у него  $\pi$ -системы и поляризуемость последней определяют степень влияния на него гетероатома, т. е. степень изменений  $\delta\text{C}$ . Отсутствие «эффекта тяжелого атома» у элементов IVA группы — следствие отсутствия у них НЭП.

Поскольку строгая проверка этой концепции достоверным квантово-химическим расчетом экранирования ядер  $^{13}\text{C}$  для совокупности рассматриваемых соединений не проводилась, полученные результаты представляют в основном прикладной интерес — они помогают правильному отношению сигналов  $^{13}\text{C}$ .

### III. КОНСТАНТЫ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В АЦЕТИЛЕНОВОМ ФРАГМЕНТЕ

Для всех без исключения замещенных ацетиленов можно измерить только одну КССВ,  $^1J_{CH}$ . Для монозамещенных ацетиленов (МА) кроме нее могут быть измерены КССВ между терминальным протоном и ацетиленовыми атомами углерода через одну и две связи,  $^1J_{CH}$  и  $^2J_{CH}$  соответственно.

#### 1. Константы спин-спинового взаимодействия $^1J_{CH}$ и $^2J_{CH}$

Значения КССВ  $^1J_{CH}$  и  $^2J_{CH}$  в ацетиле (наиболее точно эти константы были измерены авторами [84]) равны +248,97 и +49,62 Гц соответственно. Величины КССВ для более чем 60 монозамещенных ацетиленов представлены в табл. 8. Диапазон изменений  $^1J_{CH}$  составляет около 50 Гц, а  $^2J_{CH}$  — около 25 Гц. Для серии соединений  $HC\equiv CX$  получено соотношение, из которого следует, что определяющее влияние на величину  $^1J_{CH}$  оказывает электроотрицательность X [88]:

$$^1J_{CH} = 208,4 (4,7) + 17,4 (1,8) E_X, \quad r = 0,95, \quad n = 13. \quad (8)$$

Предложено также соотношение [89]

$$^1J_{CH} = 5,7 (\%s) - 18,4, \quad (9)$$

которое использовано для оценки s-характера углеродного атома при обсуждении механизмов взаимодействия различных гетероатомных заместителей с тройной связью [20, 21]. В ряде публикаций [3, 7, 8, 90]

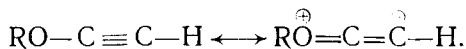
Таблица 8

Константы спин-спинового взаимодействия  $^1J_{CH}$  и  $^2J_{CH}$  (в Гц) в монозамещенных производных ацетилена  $R-C\equiv CH$

R	$^1J_{CH}$	$^2J_{CH}$	Ссылки	R	$^1J_{CH}$	$^2J_{CH}$	Ссылки
H	249,0	49,6	[85]	$HOCH_2C\equiv C$	259,0	52,5	[41]
Me	247,6	50,8	[37]	$N\equiv C$	266,8	53,4	[41]
Bu	247,7	50,0	[86]	EtO	263	—	[21]
Hex	247,3	49,9	[86]	PhO	265,5	60,3	[41]
<i>трет</i> -Bu	246,5	48,9	[86]	<i>n</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O	265,5	59,5	[41]
$(CH_2)_3C(OH)$	248,7	49,0	[86]	<i>n</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O	265,3	59,3	[41]
HOCH <sub>2</sub>	251,3	50,0	[86]	<i>n</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O	266,0	59,7	[41]
PhOCH <sub>2</sub>	251,5	50,7	[86]	<i>n</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O	269,1	60,9	[41]
<i>o</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>	253,0	50,0	[86]	EtS	253	—	[21]
<i>n</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>	254,2	50,9	[41]	PhS	256	51,6	[87]
<i>n</i> -IC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>	251,5	50,6	[41]	BuSO <sub>2</sub>	266	—	[21]
<i>n</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>	252,0	50,0	[41]	Me(Ph)N	258	—	[21]
<i>n</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>	251,3	49,8	[41]	Ph <sub>2</sub> N	259	55,5	[21]
<i>n</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>	251,5	49,9	[41]	Pr <sub>2</sub> P	244	45	[41]
<i>n</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>	251,5	49,9	[41]	<i>втор</i> -Bu <sub>2</sub> P	246	46	[41]
CCl <sub>3</sub> -CHOCH <sub>2</sub>	252,9	50,3	[41]	Ph <sub>2</sub> P	247	45,8	[87]
(CCl <sub>3</sub> -CHOCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	250,8	49,5	[41]	<i>трет</i> -Bu <sub>2</sub> PO	252	49	[21]
BrCH <sub>2</sub>	252,4	49,3	[86]	<i>изо</i> -PrP(S)	250	46	[41]
ClCH <sub>2</sub>	252,6	50,5	[86]	Me <sub>3</sub> Si	236,8	42,2	[86]
PhCH <sub>2</sub>	251,0	49,7	[86]	Et <sub>3</sub> Si	236,8	42,3	[86]
MeOCH <sub>2</sub>	253	49	[41]	Cl <sub>3</sub> Si	249,1	44,0	[86]
Ph <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub>	247,1	50,0	[87]	Ph <sub>3</sub> Si	241,2	41,2	[9]
$(CH_2)_3NCH_2$	247,9	49,5	[41]	Me <sub>3</sub> Ge	236,0	42,0	[41]
$(CH_2)_5NCH_2$	248,2	48,9	[41]	Et <sub>3</sub> Ge	235,7	41,9	[86]
$(CH_2)_6NCH_2$	247,3	48,5	[41]	Cl <sub>3</sub> Ge	253,1	45,9	[86]
O $(CH_2)_4$ NCH <sub>2</sub>	248,8	49,7	[41]	Ph <sub>3</sub> Ge	238,2	41,2	[9]
CH <sub>2</sub> =CH	251,1	50,1	[41]	Et <sub>3</sub> Sn	232,6	41,8	[86]
Ph	250,6	49,1	[41]	Ph <sub>2</sub> Sn	238	41	[41]
HC≡C	257,3	52,6	[41]	F	277,5	65,5	[88]
MeC≡C	257,3	52,4	[41]	Cl	270	60,5	[88]
<i>трет</i> -BuC≡C	256,6	50,6	[41]	Br	261	56,0	[88]
PhC≡C	256,9	51,6	[41]	I	255	51,5	[88]
				COOH	259,3	50,1	[41]

значительное уменьшение этой КССВ в соединениях, содержащих в качестве заместителя у тройной связи атомы Si, Ge или Sn, объясняют понижением *s*-характера гибридной орбитали терминального углерода, участвующей в образовании связи C—H за счет  $\pi$ -акцепторного эффекта.

Э:  $R_3\overset{\ominus}{O}=\overset{\oplus}{C}=C-H$ . Эта модель мало убедительна, поскольку для заместителей  $R_2SO_2$  также характерно  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействие (что следует из значительной заселенности *d*-орбиталей атома серы по данным рентгеновской флуоресценции), хотя в этих соединениях  $^1J_{CH}$  на 13 Гц больше, чем в алкинах (табл. 8). Кроме того, понижение *s*-характера орбитали терминального углерода в ацетиленовых эфирах может быть вызвано  $\pi$ -донорными свойствами кислорода:



Однако и в этом случае также происходит заметное увеличение  $^1J_{CH}$  и влияние природы R на величину  $^1J_{CH}$  незначительно (см. табл. 8).

Надежной взаимосвязи между  $^1J_{CH}$  в монозамещенных ацетилене и иными, помимо  $E_x$ , характеристиками заместителей ( $\sigma_I$ ,  $\sigma_R$ ,  $F$ ,  $R$ ) обнаружить не удалось, хотя корреляция между самими константами  $^1J_{CH}$  и  $^2J_{CH}$  надежна [41]:

$$\begin{aligned} ^1J_{CH} &= 1,73(0,07) ^2J_{CH} + 164(3,5), \\ r &= 0,975, s = 2,0, n = 35. \end{aligned} \quad (10)$$

Последнее свидетельствует о том, что обе эти КССВ управляются одними и теми же факторами.

## 2. Константы спин-спинового взаимодействия $^1J_{CC}$

Значения  $^1J_{CC}$  резко возрастают с увеличением *s*-порядка связи: в приближении «средней энергии возбуждения» при расчете методом суммирования по состояниям ферми-контактный вклад пропорционален произведению *s*-характеров гибридных орбиталей взаимодействующих атомов углерода, образующих связь C—C [91]. В АС *s*-порядок связи является максимально возможным (50%), что определяет очень высокие значения  $^1J_{CC}$  и большой диапазон их изменений.

В АС величины  $^1J_{CC}$ , как и  $^1J_{CH}$ , линейно увеличиваются с ростом электроотрицательности заместителя [86, 92, 93], что вызвано возрастанием ферми-контактного вклада [94]. Специфической особенностью  $^1J_{CC}$  в АС является существенный вклад неконтактных взаимодействий, передающихся преимущественно через систему  $\pi$ -электронов [95].

Диапазон экспериментальных значений  $^1J_{CC}$  (для 100 АС [96]) необычайно велик: от 56,8 до 230,4 Гц, т. е. более 170 Гц. По теоретическим оценкам [97] предельными могут быть значения 31,8 Гц ( $LiC \equiv CLi$ ) и 356,0 Гц ( $FC \equiv CF$ ). Если в качестве характеристики заместителя МА использовать параметр групповой электроотрицательности заместителя  $\sigma_X^2$ , рассчитанный из атомной зарядовой плотности водорода в молекулах H—X методом *ab initio* в базисе 6—31ГФ [98] и не учитывающий  $\pi$ -взаимодействий, то можно получить соотношение

$$\begin{aligned} ^1J_{CC} &= 317,6(11,9) \sigma_X^2 + 164,9(0,8), \\ r &= 0,983, s = 4,0, n = 27. \end{aligned} \quad (11)$$

Уравнения подобного вида найдены и для дизамещенных ацетиленов с одним фиксированным заместителем, хотя такой подход не учитывает взаимного влияния заместителей, приводящего к неаддитивности. Обобщенное соотношение для всех АС типа  $XC \equiv CY$  имеет вид [96]

$$\begin{aligned} ^1J_{CC} &= 270,8(7,3) (\sigma_X^2 X + \sigma_X^2 Y) + 720,4(151,8) \sigma_X^2 X \sigma_X^2 Y + 162,4(0,7), \\ r &= 0,982, s = 5,4, n = 59. \end{aligned} \quad (12)$$

Перекрестный член в уравнении (12), имеющий статистически надежную величину, отражает неаддитивность влияния заместителей. Он наиболее





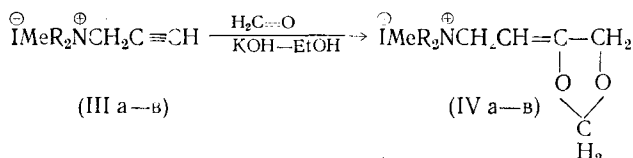
цикла, а во втором направлении поляризации противоположно и она затрудняет гетероциклизацию ( $\Delta\delta C_{\alpha,\beta} = 19,2$  и  $-20,6$  м. д. соответственно [49]). В однотипных соединениях  $XCH_2C_{\beta}\equiv C_{\alpha}CH_2OH$ , в которых заместитель X отделен от тройной связи метиленовым мостиком, изменения  $\delta C$  определяются, главным образом, его полярным влиянием [49]:

$$\delta C_{\alpha} = 78,4(1,4) + 12,0(1,4) \sigma^*(XCH_2), \quad r = 0,977 \quad (14)$$

Качественная связь между  $\Delta\delta C$  и реакционной способностью замещенных пропаргиловых спиртов позволила предположить повышение активности субстратов при переходе от оснований — аминоспиртов — к их четвертичным солям, для которых значения  $\Delta\delta C$  больше [49]:



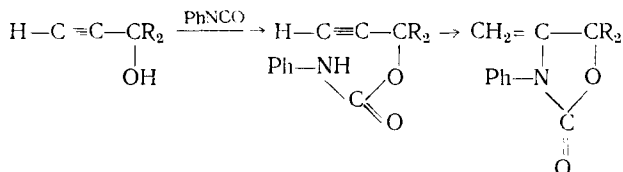
Гетероциклизация аминоспиртов при их нагревании с параформом в присутствии оснований (поташ, едкое кали, гидроксид тетраэтиламонния) в кипящем метаноле в течение 8 ч не происходит, хотя соответствующие иодметилаты легко циклизуются уже при комнатной температуре, образуя с высокими выходами (75—90%) иодметилаты 4-(2-диалкиламиноэтилиден)-1,3-диоксоланов. Последние были также получены и из иодметилатов (IIIa—в), причем реакционная способность этих солей также согласуется с изменениями  $\delta C_{sp}$  [101]:



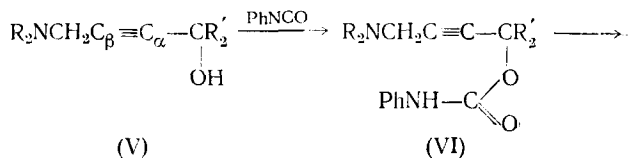
R = Me (a), Et (б), C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> (в).

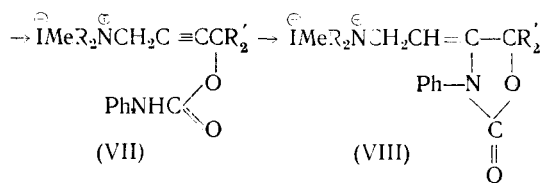
Сравнение параметров спектров ЯМР <sup>13</sup>C пропаргиламинов R<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>β</sub>≡C<sub>α</sub>H ( $\Delta\delta C_{\alpha,\beta} = -5 \div -6$  м. д.) и их солей ( $\Delta\delta C_{\alpha,\beta} = 8 \div 12$  м. д.) [101] позволяет считать, что тройная связь в молекулах солей поляризована под влиянием σ-акцепторного эффекта аммонийной группы, увеличивающего кислотность ацетиленового протона и облегчающего взаимодействие с параформом в условиях реакции Фаворского. Высказанное предположение подтвердилось экспериментальными данными: иодметилаты (IIIa—в) при взаимодействии с параформом в спиртовом растворе едкого кали (60°С, 1 ч) легко образуют замещенные 1,3-диоксоланы (IVa—в) с выходами 90—91% [101].

Терминальные α-ацетиленовые спирты образуют с фенилизоцианатом соответствующие N-фенилкарбаматы, которые в присутствии оснований легко изомеризуются в 4-алкилиден-2-оксазолидины [108—110]:



Замещенные 4-диалкиламино-2-бутин-1-олы (V) с фенилизоцианатом также образуют соответствующие N-фенилкарбаматы (VI), но их циклизация в присутствии оснований в соответствующие 2-оксазолидины не идет [111]:





R, R' = Alk

Такое различие в реакционной способности карбаматов терминальных ацетиленовых спиртов [108—110] и их аминометильных аналогов может быть объяснено на основе данных спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Для осуществления нуклеофильной атаки атомом азота на этинильный атом углерода необходима поляризация тройной связи. Электронодонорные заместители  $\text{R}_2\text{NCH}_2$  создают невыгодную поляризацию:  $\Delta\delta\text{C}_{\alpha,\beta} = 0 \div -7$  м. д. В иодметилатах (VII)  $\Delta\delta\text{C}_{\alpha,\beta} = 10-15$  м. д., т. е. на атоме  $\text{C}_{\alpha}$  возникает дефицит электронной плотности, создающий благоприятные предпосылки для нуклеофильной атаки. Действительно, в присутствии метилата патрия при комнатной температуре иодметилаты (VII) циклизуются в оксазолидины (VIII) с высоким выходом [111].

Совокупность полученных данных для аминоалкил- и бромацетиленовых спиртов в реакции гетероциклизации дает основание считать, что для ее осуществления определяющим фактором является полярное, а не стерическое влияние заместителей при этинильном углероде.

Итак, согласно имеющимся данным, для реакций присоединения к ацетиленовым спиртам существует качественное соответствие между реакционной способностью и химическими сдвигами  $^{13}\text{C}$  исходных АС, хотя сами значения  $\delta\text{C}_{\alpha,\beta}$  не могут служить адекватным критерием распределения заряда на тройной связи.

Результаты кинетического исследования важной в синтетическом отношении реакции гидроборирования 1-галогеноалкинов-1 показали [112], что скорость реакции и ее региоселективность согласуются с параметрами спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

Присоединение нуклеофильных реагентов к  $\alpha$ -ацетиленовым кетонам — важная и широко распространенная реакция. Сопряжение тройной связи с карбонильной группой ( $-\text{C}^4=\text{C}^3-\text{C}^2=\text{O}^1$ ) делает возможным как 1,2-, 3,4-, так и 1,4-присоединение. Так, спирты и амины присоединяются в положение 3,4, а гидразины и семикарбазиды — в положение 1,2. Гидроксиламины, занимающие промежуточное положение по нуклеофильности между сильными (гидразины) и слабыми (амины, спирты) нуклеофилами, реагируют одновременно с обоими электрофильными центрами [113]. Однако строгая корреляция между основностью аминов и реакционной способностью ацетиленовых кетонов отсутствует [114, 115]. Исследована взаимосвязь реакционной способности ацетиленовых кетонов с другими параметрами — константами Гаммета [114] и энтропийными характеристиками [116], в том числе с параметрами спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  [117, 118]. Последние служат весьма полезным источником информации, если  $\delta\text{C}_{\alpha,\beta}$  действительно характеризует электроноплотность на них, а их разность — поляризацию тройной связи [20, 21], которая определяет активность ацетиленов в реакциях нуклеофильного присоединения.

Одной из первых попыток в этом направлении было изучение реакционной способности  $\alpha$ -ацетиленовых кетонов в реакциях с аминами и поиск взаимосвязи активности субстратов с характеристиками спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  [117]. Если варьируемые заместители  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^2$  расположены непосредственно у иинового фрагмента ( $\text{R}^1\text{COC}_{\alpha}\equiv\text{C}_{\beta}\text{R}^2$ ), то их анизотропное и стерическое влияние на  $\delta\text{C}_{\alpha,\beta}$  значительно, изменения  $\delta\text{C}_{\alpha,\beta}$  не отражают истинных изменений электронной плотности на атомах  $\text{C}_{\alpha}$  и  $\text{C}_{\beta}$ , а значения  $\Delta\delta\text{C}_{\beta,\alpha}$  не связаны с соответствующими кинетическими параметрами [117, 118]. Если заместители  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^2$  пространственно отделены от тройной связи (например, в  $\text{R}^1\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_{\alpha}\equiv\text{C}_{\beta}\text{C}_6\text{H}_4\text{R}^2$ ), то проявляется взаимосвязь  $\delta\text{C}_{\alpha,\beta}$  с электронными свойствами заместителей. Однако

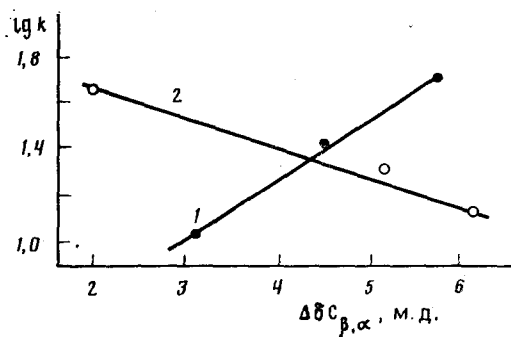


Рис. 2. Зависимость констант скоростей реакций  $R^1C_6H_4COC\equiv C\equiv C_6H_4R^2 + \text{HN} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{O}$  от  $\Delta\delta C_{\beta,\alpha}$  [74]: 1 — варьирование заместителей  $R^1$ , 2 — варьирование заместителей  $R^2$

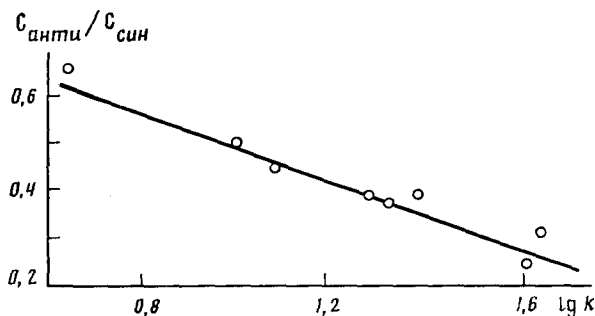
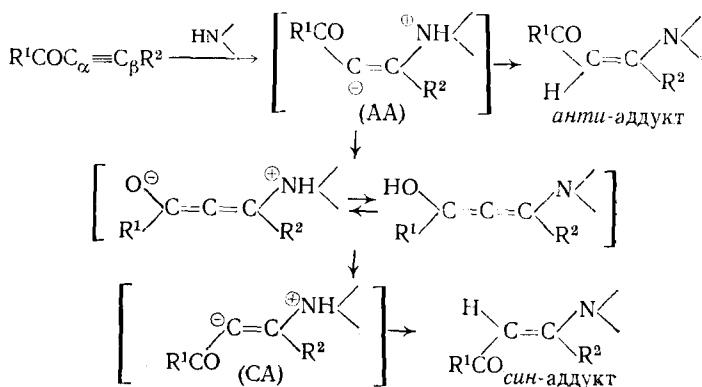


Рис. 3. Зависимость соотношения изомеров (определены из спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ) от константы скорости реакции ( $\lg k$ ) [74]

и в этом случае между константой скорости присоединения к ним морфолина и величиной  $\Delta\delta C$  линейной зависимости нет [41, 74, 118]. Электронодонорные заместители  $R^1$  в пара-положении бензольного кольца понижают как скорость реакции, так и величину  $\Delta\delta C$ , а электронодонорные заместители  $R^2$  понижают скорость реакции, но повышают  $\Delta\delta C$  (рис. 2). В то же время между скоростью реакции и соотношением образующихся продуктов наблюдается удовлетворительная взаимосвязь (рис. 3).

С повышением электроноакцепторного характера заместителей увеличиваются как скорость реакции, так и выход *син*-аддукта. По-видимому, это связано с тем, что в соответствии с установленной схемой реакции [74] вероятность изомеризации первоначально образующегося *анти*-аниона (АА) в *син*-анион (СА), а следовательно, и доля *син*-аддукта должна увеличиваться за счет стабилизации интермедиа электроноакцепторными заместителями:



Химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  *sp*-углеродных атомов (в м. д. относительно ТМС) и их разности ( $\Delta\delta\text{C}$ , м. д.) в некоторых гетероатомных замещенных ацетиленов  $\text{R}^1\text{C}_\alpha \equiv \text{C}_\beta\text{R}^2$

$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\delta\text{C}_\alpha$	$\delta\text{C}_\beta$	$\Delta\delta\text{C}_{\alpha,\beta}$	Ссылки
(MeO) $_2$ P(O)	Cl	54,04	75,88	-18,84	[121]
(EtO) $_2$ P(O)	Cl	57,49	74,56	-17,07	[121]
(MeO) $_2$ P(O)	Br	66,71	62,15	4,56	[121]
(EtO) $_2$ P(O)	SEt	82,10	90,00	-7,90	[122]
(EtO) $_2$ P(O)	SEt	86,15	93,71	-7,56	[123]
(EtO) $_2$ P(O)	SPr	86,74	93,30	-6,56	[123]
(EtO) $_2$ P(O)	SBu	85,87	92,68	-7,71	[123]
Cl(PPh $_3$ )	SPh	76,97	112,30	-35,33	[123]
(PrO) $_2$ P(O)	NMe $_2$	48,01	63,89	-14,88	[123]
Cl	SEt	69,57	59,71	9,81	[123]
Cl	SPr	68,65	59,71	8,94	[123]
CH $_3$ =CH	SMe	91,38	82,20	9,18	[22]
CH $_2$ =CH	SeMe	97,53	72,57	24,96	[22]
CH $_2$ =CH	TeMe	109,66	49,48	60,18	[22]
CH $_2$ =CH	H	78,4	82,5	-4,1	[124]
<i>цис</i> -MeCH=CH	NEt $_2$	62,65	99,45	-36,80	[125]
<i>транс</i> -MeCH=CH	NEt $_2$	63,50	98,75	-35,25	[125]
<i>цис</i> -MeCH=CH	NPr $_2$	62,08	99,02	-36,94	[125]
Me $_2$ C=CH	NPr $_2$	63,10	99,45	-36,35	[125]
Me $_2$ C=CH	NEt $_2$	62,30	97,20	-34,90	[125]
H	OEt	23,4	89,6	-66,2	[21]
Me	OMe	28,2	88,6	-60,4	[21]
Et	OEt	35,7	87,8	-52,1	[21]

Возможно также, что скорость реакции и соотношение изомеров определяются скоростью протонирования по кислороду карбонильной группы в интермедиате, которая зависит от заряда на атоме кислорода [118].

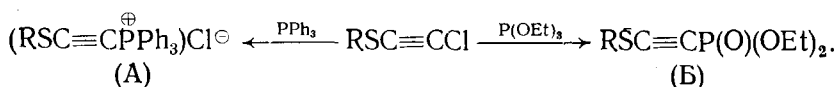
В ряде работ отмечена качественная взаимосвязь реакционной способности ацетиленов с параметрами их спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Так реакционная способность триацетиленов увеличивается с возрастанием  $\Delta\delta\text{C}_{sp}$  (поляризации тройной связи) [119].

Для галогенацетиленов место внедрения нуклеофилов в ацетиленовый фрагмент нельзя предсказать однозначно, так как известно [120], что они содержат три подверженных нуклеофильной атаке центра: атом галогена, а также углеродные атомы тройной связи  $\text{C}_\alpha$  и  $\text{C}_\beta$ . В условиях перегруппировки Арбузова галогенацетилены образуют с триалкилфосфитами продукты замещения галогена (атака на  $\text{C}_\alpha$ ) [121, 122]:



С экспериментальными данными о составе продуктов согласуются как величины  $\delta\text{C}_{sp}$  (табл. 9), так и распределение эффективных зарядов в модельных соединениях, рассчитанное в приближении ППДП/2 [122, 126]. Наиболее низкое значение  $\delta\text{C}_\alpha$  в инамине, вероятно, связано с сильным  $\pi$ -донорным эффектом диметиламиногруппы в «пуш-пульсной» системе (система с согласованными эффектами двух заместителей).

Предпочтительная атака нуклеофилом атома углерода, соединенного с атомом галогена, происходит в реакции органил(хлорэтинил)сульфидов с трифенилфосфином и триалкилфосфитами. В последнем случае единственными продуктами реакции являются нормальные продукты перегруппировки Арбузова [123]:



В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  продуктов реакции (А) и (Б) сигналы  $\text{C}_\alpha$  и  $\text{C}_\beta$  дезэкранированы относительно хлорацетиленов (табл. 8), а наибольшая степень поляризации наблюдается в ионном соединении.

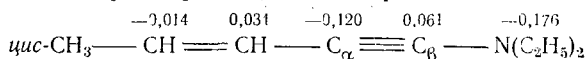
Элементоорганические соединения ацетиленового ряда нередко проявляют специфическую реакционную способность. Известна попытка [11] оценить реакционную способность кремний- и германийацетиленовых карбонилсодержащих соединений по данным спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Из табл. 1 видно, что эффект Si- и Ge-групп, также как и карбонилсодержащих групп, является дезэкранирующим. Реакция кремнийацетиленового кетона с метил- и диметиламином протекает аномально:



Этот необычный результат авторы [11] объясняют тем, что группы  $\text{R}_3\text{Э}$  и  $\text{C}=\text{O}$ , выступая акцепторами по отношению к тройной связи, уменьшают электронную плотность как на атоме  $\text{C}_\alpha$ , так и на  $\text{C}_\beta$ , что должно вызывать понижение реакционной способности тройной связи в реакциях нуклеофильного присоединения. С таким объяснением вряд ли можно согласиться. Известно, что акцепторные группы не уменьшают, а увеличивают реакционную способность тройной связи по отношению к нуклеофильным реагентам. Так, в обзоре [113] указано, что  $\text{AC}$ , содержащие два акцепторных заместителя (соединения  $\text{PhC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{Ph}$ ,  $\text{PhC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{Me}$  и др.), легко присоединяют амины по тройной связи. Результат же, полученный авторами [11], по-видимому, связан с тем, что триалкилсилилацетилены очень легко десилилируются уже при комнатной температуре в присутствии основания [127], роль которого в данной реакции, вероятно, и выполняет амин.

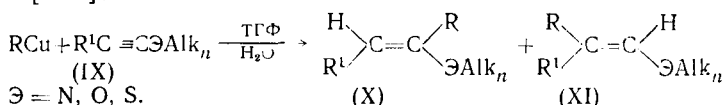
Инамины и родственные им инэфиры проявляют своеобразную химическую активность, причем активность инэфиров в ионных реакциях ниже [125, 128].

Направление присоединения электрофилов и нуклеофилов к алкениламинам [125] соответствует их электронному строению, установленному методом CNDO-2, и характеристикам спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ :



Избыток электронной плотности на атоме  $\text{C}_\alpha$  согласуется с проявлением  $\pi$ -донорного эффекта азота в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  (табл. 8). Хотя значения  $\delta\text{C}_\alpha$  в диэтиламино- и дипропиламинопентен-3-ине-1 (соответственно 62,65 и 62,08 м. д.), как и величины  $\delta\text{C}_\beta$  в этих соединениях (99,45 и 99,02 м. д.) согласуются с рассчитанными зарядами, смещение сигнала  $\text{C}_\alpha$  в сильное поле и величина  $\Delta\delta\text{C}_{\alpha,\beta}$  в инаминах существенно меньше, чем можно было ожидать на основании данных для инэфиров [21]. Это свидетельствует о более эффективном взаимодействии эфирного кислорода с  $\pi$ -системами тройной связи [41], но противоречит экспериментальным данным, согласно которым инамины значительно активнее инэфиров в реакциях электрофильного присоединения (атака по атому  $\text{C}_\alpha$ ) [125]. Предполагают [125], что это связано с динамическим смещением  $p$ -электронов атома азота в сторону тройной связи в момент реакции.

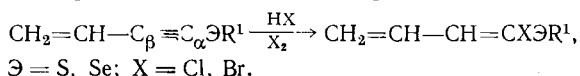
Регионаправленность присоединения медноорганических соединений к различным гетерозамещенным ацетиленам определяется влиянием гетероатомов [129]:



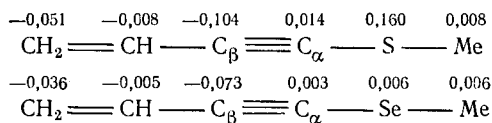
При этом соединения с  $\text{Э}=\text{S}$  образуют исключительно изомер (XI), тогда как при  $\text{Э}=\text{N, O}$  образуется преимущественно изомер (X). Таким образом, в данном случае направление присоединения  $\text{RCu}$  к (IX) согласуется с изменениями  $\delta\text{C}_{sp}$  в результате воздействия  $\text{Э}$  на тройную связь (см. табл. 3 и табл. 9).

Электрофильные реагенты присоединяются по тройной связи в соединениях  $\text{RC}\equiv\text{C}\text{ЭR}^1$  ( $\text{Э}=\text{S, Se, Te}$ ) и в аналогичных эфирах одинаково, но иначе, чем в углеводородах [130, 131]. Присоединение хлористого и

бромистого водорода к алкилтио- и -селеновинилацетиленам всегда идет по тройной связи, причем атом галогена присоединяется к атому  $C_\alpha$ :



Сопоставление экспериментальных данных с распределением электронной плотности в молекулах 1-метилтио- и 1-метилселенобутен-3-ина-1 (без учета *d*-орбиталей гетероатома) показывает, что максимальный электронный заряд сосредоточен на  $\beta$ -углеродном атоме тройной связи, что соответствует порядку и ориентации электрофильного присоединения [131, 132]:



Спектры ЯМР  $^{13}C$  этих соединений содержат ценную информацию о степени сопряжения гетероатомов (S, Se, Te), тройной и двойной связей [22]. Характер поляризации тройной связи (табл. 8), свидетельствующий об усилении акцепторных свойств при переходе от алкилтио- к алкилтеллурувинилацетиленам, противоречит данным по реакционной способности этих соединений [22].

Представленные данные еще раз показывают, что экспериментальные значения  $\delta C_{sp}$  и их разности не позволяют, вопреки предположениям [20, 21], предсказать не только реакционную способность, но и направление присоединения реагентов даже в изологичной серии соединений. Одной из причин этого является упомянутый выше «эффект тяжелого атома», влияние которого на экранирование атома  $C_{sp}$  в селен-, бром- и, особенно теллурамещенных АС, количественно оценить пока невозможно.

Высокую реакционную способность монозамещенных ацетиленов во многих реакциях (ацетиленовой конденсации, Фаворского, Маниха, окислительного сочетания и т. д.) объясняют обычно их СН-кислотностью, хотя сведения о равновесной СН-кислотности немногочисленны. Это связано как со сложностью измерения  $pK$  (для которого требуется особая аппаратура, применение абсолютных сред), так и с тем, что некоторые производные (нитро-, карбалкоксо- и другие соединения) претерпевают побочные превращения в условиях измерения (сильно основная среда). Кислотность монозамещенных ацетиленов должна быть тем выше, чем меньше заряд на атоме  $C_\beta$ . Существуют корреляции между энергиями гетеролитического разрыва связей  $\equiv C-H$  и величиной заряда на этинильной группе [133], а также между значениями  $\delta C_\beta$  и зарядовой плотностью на этом атоме в пара-замещенных фенилацетиленов [29]. Поэтому представлялось целесообразным сопоставить величины  $\delta C_\beta$  с величинами  $pK$  для МА. Между  $pK$  этилпиразолов, энергиями гетеролитического разрыва связей  $\equiv C-H$  (термодинамическая СН-кислотность этих соединений измерена в ДМСО методом переметаллирования [134, 135]) и зарядами этинильных групп (рассчитаны методом CNDO-2 [133]) обнаружена линейная зависимость [136]. Эти результаты согласуются с тем фактом, что относительная скорость реакции Манниха (пиперидин,  $35^\circ C$ ) в ряду изомерных 3-, 4- и 5-этинил-1-метилпиразолах для изомера 5- $C \equiv CH$  в 4 раза выше, чем для 4- $C \equiv CH$  и в 1,6 раза выше, чем для 3- $C \equiv CH$  [137]. Однако линейной зависимости между  $pK$  или зарядом  $qC_\beta$  и значениями  $\delta C_\beta$  в этих соединениях не обнаружено. Можно полагать, что в данном ряду величина  $\delta C_{sp}$  не отражает зарядовой плотности.

Симбатное изменение кислотности пара-замещенных фенилацетиленов в зависимости от  $\delta C_\beta$  и  $\Delta \delta C_{\beta,\alpha}$  (рис. 4) дает основание полагать, что в данном ряду величины  $\delta C_{\beta(\alpha)}$  отражают зарядовую плотность на указанных атомах [29].

Надежно обнаружена также линейная связь между регио- и стереонаправленностью нуклеофильного присоединения *n*-фторфенола к пара-замещенным фенилацетиленам [138] и величиной  $\delta C_{sp}$  [116].

В целом сопоставление рассчитанных величин зарядовой плотности на этинильных атомах углерода [41, 74] с измеренными значениями  $\delta C_{sp}$  как в простейших монозамещенных ацетиленов [139], так и содержащих гетероатомные заместители у тройной связи [140], не обнаруживает строгой зависимости между этими характеристиками. Прежде всего это связано с тем, что заместители, близко расположенные к тройной связи, оказывают значительное стерическое и анизотропное влияние на  $\delta C_{sp}$ .

Таким образом, связь реакционной способности ацетиленовых соединений с параметрами спектров ЯМР  $^{13}C$  носит, главным образом, качественный характер. По-видимому, одной из основных причин этого является различное распределение электронной плотности в молекуле, в частности на тройной связи, в стационарном и динамическом состояниях.

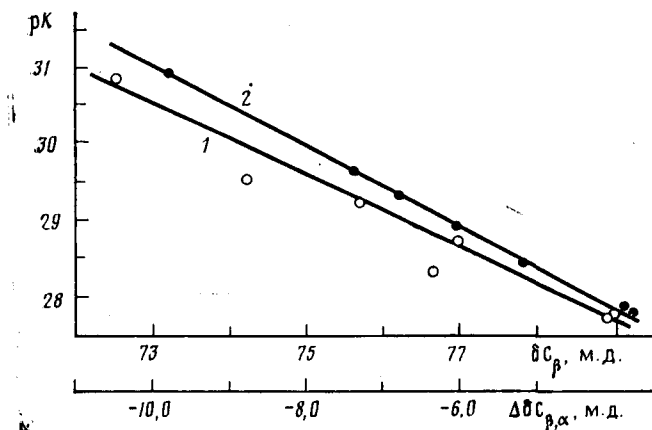


Рис. 4. Зависимость  $pK$  от  $\delta C_{\beta}$  (1) и  $\Delta \delta C_{\beta, \alpha}$  (2) в ряду пара-замещенных фенилацетиленов (значения  $\delta C_{sp}$  взяты из [29])

Другим возможным объяснением является многофункциональность зависимости  $\delta^{13}C$  от параметров структуры изучаемых соединений, не поддающаяся квантовохимическому описанию.

Связывать степень поляризации тройной связи с разностью химических сдвигов  $sp$ -углеродных атомов, а суммарный заряд на ней с их суммой в общем случае нет оснований. Этот подход справедлив только для химических соединений, в которых заместитель достаточно надежно отделен от тройной связи конформационно жестким фрагментом, например бензольным кольцом.

В настоящее время состояние теории ЯМР позволяет не столько предсказывать, сколько объяснять уже известные экспериментальные факты. Нет сомнения в целесообразности дальнейших исследований в этом направлении, особенно если они будут ориентированы на отдельные классы реакций с участием структурно аналогичных АС.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Strong A. B., Kenbery D. I. // J. Magn. Res. 1973. V. 9. P. 145.
2. Pople J. A., Gordon M. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 4253.
3. Savitsky G. B., Namikawa K. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 1956.
4. Hobold W., Radeglia R., Klose D. // J. Pract. Chem. 1978. V. 318. P. 519.
5. Dubois J. E., Doucet J. P. // J. Chem. Res. M. 1980. P. 1101.
6. Dubois J. E., Doucet J. P. // Org. Magn. Res. 1978. V. 11. P. 87.
7. Цетлина Е. С. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: ИОХ СО АН СССР, 1980. 130 с.
8. Wraktemyer B. // Organometal. Chem. 1979. V. 166. P. 353.
9. Аршавская Е. В., Васнева Н. А., Сладков А. Н. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. С. 833.
10. Hearn M. T. W. // Austral. J. Chem. 1976. V. 29. P. 2315.
11. Аршавская Е. В., Лежава Н. Д., Сладков А. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. С. 200.
12. Pitt C. G. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1971. V. 15. P. 816.
13. Хлебникова Н. С. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1981.



14. *Traficante D. D., Maciel G. E.*//J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 1348.
15. *Charton M.*//J. Org. Chem. 1961. V. 26. P. 735.
16. *Челпанова Л. Ф., Машиляковский Л. Н.*//Журн. орг. химии. 1969. Т. 2. С. 602.
17. *Thigpen A. B., Fuchs R.*//J. Org. Chem. 1969. V. 34. P. 505.
18. *Bowden K., Chapman N. B., Shorter J.*//Can. J. Chem. 1964. V. 42. P. 1979.
19. *Bowden K.*//Ibid. 1963. V. 41. P. 2781.
20. *Rosenberg D., de Haan J. W., Drenth W.*//Rec. trav. chim. 1968. V. 87. P. 1387.
21. *Rosenberg D., Drenth W.*//Tetrahedron. 1971. V. 27. P. 3893.
22. *Радченко С. И., Хачатуров А. С., Ионин Н. И.*//Журн. орг. химии. 1978. Т. 14. С. 680.
23. *Кушнарев Д. Ф.* Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: ИГУ, 1979. 174 с.
24. *Wracmeyer B., Noth H.*//Chem. Ber. 1977. B. 110. S. 1086.
25. *Yamamoto Y., Moritani I.*//Chem. Lett. 1975. V. 57. P. 439.
26. *Lequan R. M., Pouet M. I., Simonin M. R.*//Org. Magn. Res. 1975. V. 7. P. 392.
27. *Spiesche H., Schneider W. G.*//J. Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 722.
28. *Schaefer T., Reynolds W. P., Yonemoto T.*//Can. J. Chem. 1963. V. 41. P. 2969.
29. *Klasine L., Leiners H. I., Knop I. V., Zeil W.*//Z. Naturforsch. A. 1972. B. 27. S. 1772.
30. *Dawson D. A., Reynolds W. P.*//Can. J. Chem. 1975. V. 53. P. 373.
31. *Izawa K., Okuyama T., Fueno T.*//Bull. Chem. Soc. Jap. 1973. V. 46. P. 2881.
32. *Витковская Н. М., Ляст И. Ц., Фролов Ю. Л.*//Журн. структур. химии. 1974. Т. 15. С. 686.
33. *Grindley T. B., Johnson K. F., Katritsky A. R. et al.*//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1974. P. 273.
34. *Grindley T. B., Johnson K. F., Katritsky A. R. et al.*//Ibid. 1974. P. 276.
35. *Grindley T. B., Johnson K. F., Katritsky A. R. et al.*//Ibid. 1974. P. 282.
36. *Пальм В. А.* Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 360 с.
37. *Stothers J. B.* Carbon-13 NMR spectroscopy. N. Y.; L.: Acad. Press, 1972. 560 p.
38. *Кругликова Р. И., Сотниченко Т. В., Берестевич Б. К.*//VI Всесоюз. конф. по химии ацетиленов: Тез. докл. Баку, Азиннефтехим., 1978. Ч. II. С. 123.
39. *Кругликова Р. И., Берестевич Б. К., Сотниченко Т. В.*//Химия и хим. технология. 1980. Т. 23. С. 667.
40. *Пройдаков А. Г., Истомин Б. И., Калабин Г. А. и др.*//Реакц. способн. орг. соединений. 1979. Т. 16. С. 540.
41. *Калабин Г. А.* Дис. ... д-ра хим. наук. Иркутск: ЛГУ, 1982. 447 с.
42. *Калабин Г. А., Донских В. И., Истомин Б. И., Пройдаков А. Г.*//Журн. орг. химии. 1980. Т. 16. С. 2441.
43. *Migajima G.*//Org. Magn. Res. 1974. V. 6. P. 413.
44. *Kalabin G. A., Kushnarev D. F., Bzesovsky V. M., Tchmutova G. A.*//Ibid. 1979. V. 12. P. 598.
45. *Lunch B. M.*//Can. J. Chem. 1977. V. 55. P. 541.
46. *Bromiliv J., Brownlee R. T. S., Topson R. D., Taft R. W.*//J. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 2020.
47. *Калабин Г. А., Кушнарев Д. Ф., Чмута Г. А., Кашурникова Л. В.*//Журн. орг. химии. 1979. Т. 15. С. 24.
48. *Полонов В. М., Истомин Б. И., Калабин Г. А., Пройдаков А. Г.*//V Всесоюз. конф. по использованию вычислительных машин в спектроскопии молекул и химических исследованиях: Тез. докл. Новосибирск, 1980. С. 107.
49. *Сотниченко Т. О., Кругликова Р. И., Варга М. и др.*//Журн. орг. химии. 1979. Т. 15. С. 254.
50. *Katritzky A. R., Topsom R. D.*//Chem. Rev. 1977. V. 77. P. 639.
51. *Kowalewski I., Granberg M., Karlsson F., Vestin R.*//J. Magn. Res. 1976. V. 21. P. 331.
52. *Пройдаков А. Г., Калабин Г. А., Мирсков Р. Г. и др.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 94.
53. *Калабин Г. А., Пройдаков А. Г., Радченко С. И.*//Журн. орг. химии. 1980. Т. 16. С. 512.
54. *Калабин Г. А., Бжезовский В. М., Трофимов Б. А. и др.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 1838.
55. *Волков А. Н., Пройдаков А. Г., Скворцов Ю. М. и др.*//Журн. орг. химии. 1978. Т. 14. С. 938.
56. *Hearn M. T. W.*//Org. Magn. Res. 1977. V. 9. P. 141.
57. *Hearn M. T. W.*//J. Magn. Res. 1975. V. 19. P. 401.
58. *Hancsh C., Leo A., Unger S. et al.*//J. Med. Chem. 1973. V. 16. P. 1207.
59. *Глухих В. И.* Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: ИОХ СО АН СССР, 1979. 147 с.
60. *Ewing D. F.*//Org. Magn. Res. 1979. V. 12. P. 499.
61. *Глухих В. И., Ярош О. Г., Глухих Н. Г. и др.*//Докл. АН СССР. 1979. Т. 247. С. 1405.
62. *Литвиненко А. М., Попова Р. С., Попов А. Ф.*//Успехи химии. 1975. Т. 44. С. 1593.
63. *Grant D. M., Poul E. C.*//J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 2984.
64. *Savitsky G. B., Ellis P. D., Namikawa K., Maciel G. E.*//J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 2395.
65. *Couperus P. A., Clague A. D. N., van Dongen J. P. C. M.*//Org. Magn. Res. 1976. V. 8. P. 426.
66. *Ernst L.*//Tetrahedron Lett. 1974. P. 3079.
67. *Kornprobst J. M., Doucet J. P.*//J. chem. Phys. et. phys.-chim. Biol. 1974. V. 71. P. 1129.

68. Mitchel K.//J. Chem. Soc. B. 1968. P. 2676.
69. Пройдаков А. Г., Калабин Г. А., Ляшенко Г. С. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 1301.
70. Mangini A., Epiotli N. P., Larson J. K., Shaik S. S.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 7465.
71. Пройдаков А. Г., Калабин Г. А., Гаврилов Л. Д.//VI Всесоюз. конф. по химии ацетиленов: Тез. докл. Ч. II. Баку. Азинефтехим., 1979. Ч. II. С. 87.
72. Hamer G. K., Peat I. R., Reynolds W. F.//Can. J. Chem. 1973. V. 51. P. 897.
73. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
74. Пройдаков А. Г. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: ИГУ, 1981. 150 с.
75. Мазалов Л. Н., Юматов В. Л., Мурахтанов В. В. и др. Рентгеновские спектры молекул. Новосибирск: Наука, 1977. 271 с.
76. Андреевская О. И., Круподер С. А., Доленко Г. Н. и др.//Изв. СО АН СССР. 1981. № 7. С. 129.
77. Бацанов С. С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962. 123 с.
78. Калабин Г. А., Бжезовский В. М., Кушнарев Д. Ф., Пройдаков А. Г.//Журн. орг. химии. 1981. Т. 17. С. 1143.
79. Zlabres G., Baiwir M., Christiaens L.//Can. J. Chem. 1978. V. 56. P. 2008.
80. Wehrli F. W., Wirthlin G. J. Interpretation of carbon-13 NMR spectra. L.; N. Y.: Rheine, 1976. 175 p.
81. Bullpitt M., Kitching W., Adcock W., Doddrell D.//J. Organometal. Chem. 1976. V. 116. P. 161.
82. Bailey W. F., Cioffi E. A., Wiberg K. B.//J. Org. Chem. 1981. V. 46. P. 4219.
83. Laiten L., Christiaens L., Renon M.//Org. Magn. Res. 1980. V. 13. P. 319.
84. Mohantray S.//Chem. Phys. Lett. 1973. V. 18. P. 581.
85. Graham D. M., Hollway C. E.//Can. J. Chem. 1963. V. 41. P. 2111.
86. Калабин Г. А., Кривдин Л. Б., Пройдаков А. Г., Кушнарев Д. Ф.//Журн. орг. химии. 1983. Т. 19. С. 476.
87. Simonnin M. P.//Bull. Soc. Chem. France. 1966. P. 1774.
88. Lunazzi U., Macciantelly D.//Mol. Phys. 1970. V. 19. P. 137.
89. Kamienska-Trela K.//J. Organometal. Chem. 1978. V. 159. P. 15.
90. Blizzard A. C., Santry D. P.//J. Chem. Phys. 1973. V. 58. P. 4714.
91. Krishnamurthy V. V., Shin J. G., Olah G. A.//J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 1161.
92. Кривдин Л. Б., Пройдаков А. Г., Калабин Г. А. и др.//Журн. орг. химии. 1984. Т. 20. С. 949.
93. Summerhays K. D., Maciel G. E.//J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 106. P. 3407.
94. Facelli J. C., Barfield M.//Ibid. 1984. V. 106. P. 3407.
95. Кривдин Л. Б., Пройдаков А. Г., Баженов Б. А. и др.//Журн. орг. химии. 1988. Т. 24. С. 1595.
96. Kamienska-Trela K., Bildrzycka Z., Machinek R. et al.//Org. Magn. Res. 1984. V. 22. P. 317.
97. Marriott S., Reynolds W. F., Taft R. W., Topson R. D.//J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 959.
98. Kamienska-Trela K.//J. Mol. Struct. 1982. V. 78. P. 121.
99. Кругликова Р. И., Сотниченко Т. В., Унковский Б. В.//Химия и технология орг. производств. 1978. Т. 8. № 11. С. 15.
100. Кругликова Р. И., Сотниченко Т. В., Унковский Б. В.//Журн. орг. химии. 1980. Т. 16. С. 956.
101. Meister H.//Chem. Ber. 1965. V. 98. S. 2862.
102. Шергина С. И., Занина А. С., Соколов И. Е., Котляревский И. Л.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. С. 1876.
103. Meister H.//Lieb. Ann. 1969. V. 724. S. 128.
104. Grob C. A., Kaiser A.//Helv. chim. acta. 1967. V. 50. P. 1959.
105. Sasaki T., Shoji K.//Tetrahedron Lett. 1961. P. 1811.
106. Бузилова С. Е., Максимова А. В., Гаврилов Л. Д., Верещагин Л. И.//Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1975. Т. 18. С. 1540.
107. Easton N. R., Cassady D. R., Dillard R. D.//J. Org. Chem. 1962. V. 27. P. 2927.
108. Shacht N., Bagnell J. J.//Ibid. 1963. V. 28. P. 991.
109. Frances T., Thorne M. P.//Can. J. Chem. 1979. V. 54. P. 24.
110. Кругликова Р. И., Сотниченко Т. В., Шингарева А. Г., Унковский Б. В.//Журн. орг. химии. 1981. Т. 17. С. 649.
111. Nelson D. J., Blue C. D., Brown H. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 4913.
112. Большедворская Р. Г., Верещагин Л. И.//Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 511.
113. Коржова Н. В., Писарева В. С., Коршунов С. П., Кучеренко Л. Л.//Журн. орг. химии. 1974. Т. 10. С. 2542.
114. Верещагин Л. И., Большедворская Р. Л., Павлова Г. А. и др.//Там же. 1975. Т. 11. С. 99.
115. Писарева В. С., Коржова Н. В., Минаева В. А. и др.//Там же. 1974. Т. 10. С. 1900.
116. Калабин Г. А., Пройдаков А. Г., Гаврилов Л. Д., Верещагин Л. И.// Там же. 1977. Т. 13. С. 493.
117. Верещагин Л. И., Пройдаков А. Г., Гаврилов Л. Д., Калабин Г. А.//Там же. 1979. Т. 15. С. 699.
118. Meier S. J., Stavridou E., Storek C.//Angew Chem. 1986. P. 98. S. 838.
119. Miller S. J., Dickstein J. I.//Accounts Chem. Res. 1976. V. 9. P. 358.

121. Гарибина В. А., Догадина А. В., Захаров В. И. и др.//Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. С. 1964.
122. Петров А. А., Догадина А. В., Ионин Б. И. и др.//Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 1793.
123. Мирскова А. Н., Середкина С. Г., Калихман И. Д., Воронков М. Г.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 2818.
124. Калабин Г. А., Бжезовский В. М., Трофимов Б. А. и др.//Там же. 1978. С. 1833.
125. Толчинский С. Е. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1980. 161 с.
126. Гарибина В. А. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1981. 135 с.
127. Takahashi S., Kuroyama Y., Sonogashira K., Naguhara N.//Synthesis. 1980. P. 627.
128. Вийе Г. Г. Успехи химии ацетиленовых соединений. М.: Химия, 1973. 263 с.
129. Alexakis A., Cahies G., Normant J. E., Villiers J.//Bull. Soc. Chem. France. 1977. P. 693.
130. Радченко С. И., Петров А. А.//Журн. орг. химии. 1965. Т. 1. С. 987.
131. Радченко С. И.//Там же. 1977. Т. 13. С. 254.
132. Радченко С. И., Наумов В. А.//Там же. 1973. Т. 9. С. 1798.
133. Счастнев П. В., Шварцберг М. С., Бернштейн И. Я.//Химия гетероцикл. соединений. 1975. С. 821.
134. Терехова М. И., Петров Э. С., Василевский С. Ф. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 923.
135. Терехова М. И., Василевский С. Ф., Петров Э. С. и др.//Там же. 1983. С. 466.
136. Василевский С. Ф. Дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск: ИХКГ СО АН СССР, 1986. 297 с.
137. Василевский С. Ф., Слабука П. А., Изюмов Е. Г. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. С. 2524.
138. Глухих Н. Г. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: ИГУ, 1982. 131 с.
139. Порфирьев Ю. И., Симкин Б. Я., Минкин В. И., Петров А. А.//Журн. орг. химии. 1975. Т. 11. С. 494.
140. Тупицын И. Ф., Кане А. А.//Журн. структур. химии. 1979. Т. 20. С. 987.

Иркутский государственный университет,  
Институт химической кинетики и горения СО АН СССР