

УДК 543.422.25 + 547.312

© 1990 г.

**ПАРАМЕТРЫ СПЕКТРОВ ЯМР ^{13}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}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 ацетилена на экранирование sp -углеродных атомов, обусловленное встречной поляризацией ортогональных π -систем тройной связи. Обсуждается вопрос о возможности использования параметров спектров ЯМР ^{13}C для оценки реакционной способности тройной связи.

Библиография — 140 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	39
II. Химические сдвиги этинильных атомов ^{13}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 несответствия 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}C в ее современном аппаратурном 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 (δ ХС или δ) и константы спин-спинового взаимодействия (КССВ или J): один ХС ^1H , два ХС ^{13}C , две КССВ ^{13}C — ^1H и одна КССВ ^{13}C — ^{13}C) пять получают из спектра ЯМР ^{13}C , а в случае дизамещенных ацетиленов уже вся спектральная информация о тройной связи и образующих ее углеродных атомах содержится в спектре ЯМР ^{13}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}C более характеристичны и позволяют осуществлять однозначное отнесение этинильных атомов углерода в спектре ЯМР ^{13}C , поэтому

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

II. ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ЭТИНИЛЬНЫХ АТОМОВ ^{13}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 δC достигает нескольких тысяч, то для δC в АС их имеется на порядок меньше. Большая часть данных относится к алкинам, алкинолам и соединениям общей формулы $\text{R}_3\text{ЭC}\equiv\text{CH}$, где $\text{Э}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$.

В спектрах ЯМР ^{13}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}C sp^3 - и sp^2 -углеродных атомов. Алкильные группы тройной связи экранируют атомы C_β и дезэкранируют C_α , вызывая изменения сдвига соответственно на 4—6 и 10—20 м. д. относительно δC 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 ацетиленах влияние двух алкильных групп на δC 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.) δC_{sp} в алкинах и алкинолах на основе данных для 86 соединений [5, 6]. Характерной особенностью влияния групп $\text{Alk}_3\text{Э}$ ($\text{Э}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) на химические сдвиги атомов C_{sp} является дезэкранирование обоих углеродных атомов (смещение в среднем на 20 м. д.), что объясняется значительным π -акцепторным эффектом групп $\text{Alk}_3\text{Э}$ ($p_\pi-d_\pi$ или $p_\pi-\sigma$ сопряжение) [7—12]. Акцепторные свойства атома кремния по отношению к тройной связи подтверждаются расчетами зарядового распределения [12, 13]. Влияние групп X и $\text{Me}_3\text{Э}$ на δC_{sp} является независимым внутри рядов соединений с одинаковым Э, и его в первом приближении можно описать уравнением Гамметта—Тафта [7]. Этому противоречат результаты исследования замещенных гексинов $n\text{-BuC}\equiv\text{CH}_2$, для которых отмечено отсутствие взаимосвязи δC с индукционными и резонансными характеристиками групп X [14]. В ряде случаев обнаружена (см., например, [15—19]) взаимосвязь кинетических параметров реакций присоединения к АС с σ -константами заместителей. Следует отметить, что если группы AlkO этиниловых эфиров аномально сильно экранируют β -углеродный атом, то группы AlkЭ , где $\text{Э}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$, наоборот, дезэкранируют его, что объясняют пониженной способностью этих халькогенов к p_π -взаимодействию и преобладающим влиянием их d_π -акцепторных свойств [7, 20—22]. Отмеченные закономерности требуют уточнения, поскольку по отношению к винильному и фенильному фрагментам все халькогены проявляют π -донорные свойства [23].

Ограниченнные сведения имеются о химических сдвигах атомов ^{13}C в АС, содержащих бор [24, 25], фосфор [7, 20, 21, 26], галогены [7, 14]. Группы R_2P и R_2PO дезэкранируют атом C_β практически одинаково (смещение на 20—25 м. д.), в то время как их влияние на C_α различно: наблюдается смещение на 10—15 м. д. и 2—8 м. д. соответственно. Это объясняют π -акцепторным влиянием фосфорсодержащих заместителей на тройную связь [20, 21, 26]. Группа R_2B воздействует на тройную связь аналогично. В ряду галогензамещенных ацетиленов изменения δC очень велики: при переходе от Cl - к I-замещенным соединениям экранирование C_α возрастает на 60 м. д., а C_β — уменьшается на 30 м. д.; в иодацетиленовых соединениях величины δC_β превосходят 100 м. д., а δC_α близки к 0 м. д. [7, 14]. Объяснение такого характера изменений δC эффектом ани-

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

Сведения о δC в АС, содержащих другие заместители, в том числе ненасыщенные, еще более скучи и хуже поддаются однозначному толкованию. Анализ спектров ЯМР ^{13}C нескольких замещенных в кольце фенилацетиленов позволил предположить, что π -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 π -индукционный 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 δC_{sp} и δC_{sp^2} в арилпропинах и арилпропенах [31]. Возможность встречной поляризации π -электронных систем тройной связи вытекает из результатов неэмпирического расчета гипотетической молекулы аминоацетилена [32]. Все это согласуется с результатами анализа интегральных интенсивностей полос тройной связи в ИК-спектрах, как меры их резонансного взаимодействия вmono- [33, 34] и дизамещенных ацетиленах [35], которые свидетельствуют о меньшей чувствительности тройной связи, по сравнению с двойной, к резонансному эффекту, хотя в АС резонансные взаимодействия затрагивают обе π -системы тройной связи.

Неясным остается вопрос о передаче π -электронных возмущений через тройную связь. Сравнение реакционной способности группы Y в мостиковых системах $n\text{-X}_2\text{H}_4\text{---M---C}_6\text{H}_4\text{Y-}n$ показало [36], что для молекул с мостиками $\text{M}=\text{---CH=CH---}$ и $\text{---C}\equiv\text{C---}$ характерны близкие значения коэффициента передачи π -электронных возмущений (0,89 и 0,82 соответственно). С другой стороны, есть свидетельства, что эффекты групп $\text{Alk}_3\text{Э}$ ($\text{Э}=\text{Si, Ge, Sn}$) крайне слабо передаются через тройную связь на соседние двойные связи $\text{C}=\text{C}$ [10] и $\text{C}=\text{O}$ [11].

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

Итак, анализ литературных данных позволяет поставить следующие ключевые вопросы, касающиеся δC_{sp} в АС:

- 1) насколько независимым друг от друга является влияние двух заместителей на экранирование этинильных 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 δC в соответствующих производных этана, этилена и ацетилена.

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

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

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

Согласно ППЛ, величину δC ¹ можно записать в виде [40]

$$\delta C(R^1C \equiv CR^2) = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_{12} X_1 X_2, \quad (1)$$

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 δC_{sp} . Отсутствие перекрестного члена в уравнении (1) требует соблюдения между величинами δC 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 (Δ) в экранирование атомов C_{α} и C_{β} 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 δC_{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 δC этинильных атомов углерода.

Надежно установленный факт аддитивного влияния заместителей на δC 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

¹ Здесь и далее имеется в виду δC_{sp} атома детектора — атома углерода при заместителе R^1 .

$$\delta C(R^1C \equiv CR^2), \text{м.д.}$$

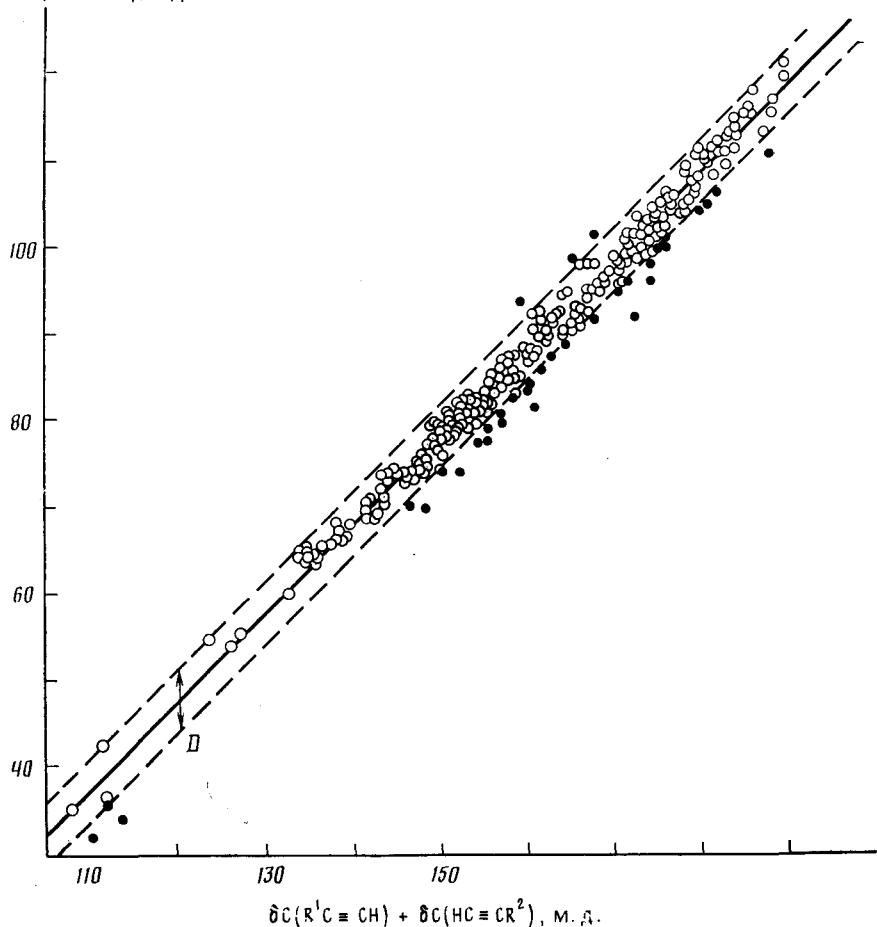


Рис. 1. Зависимость экспериментальных величин $\delta C(R^1C \equiv CR^2)$ от теоретически рассчитанной суммы $\delta C(R^1C \equiv CH) + \delta C(HC \equiv CR^2)$ (по результатам [40, 41]): D — «коридор» $\pm 3,0$ м. д. вокруг теоретической прямой; ● — точки, отклонения которых превышают 3,0 м. д.;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

статистическая обработка величин δC 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 δC_{sp} независимо друг от друга, а их эффекты удовлетворительно описываются в рамках ППЛ. Аддитивность влияния заместителей на δC этинильных атомов углерода в дизамещенных ацетиленах предполагает отсутствие прямого взаимодействия между заместителями через тройную связь. Возможность постоянства вклада такого взаимодействия представляется маловероятной.

Неаддитивность влияния заместителей на δC_{sp} в транс-1,2-дизамещенных производных этилена весьма значительна. Максимальные отклонения δC 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 δC 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 δC_{sp} у R^1 отличаются от теоретически рассчитанных по уравнению (2) более, чем на

Таблица 1

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

R^1	$\Delta\delta \text{C}_\alpha$	$\Delta\delta \text{C}_\beta$	R^1	$\Delta\delta \text{C}_\alpha$	$\Delta\delta \text{C}_\beta$
H	0,0	0,0	Me_3Si	17,6	23,1
Me	7,8	-4,4	Et_3Si	15,6	23,8
Et	13,4	-4,1	Me_3Ge	17,5	21,4
Bu	13,0	-3,3	Et_3Ge	14,9	23,2
<i>tert</i> -Bu	29,6	-5,6	Me_3Sn	15,7	26,8
Ph	12,0	6,0	Et_3Sn	14,2	26,8
<i>n</i> -MeOC ₆ H ₄	11,9	4,9	$\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$	1,6	17,0
<i>n</i> -MeC ₆ H ₄	11,9	5,5	C≡N	-15,9	3,2
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	10,6	7,0	COMe	10,8	6,7
CH ₂ =CH	9,9	6,7	COPh	9,0	9,3
Me ₂ C(OH)	17,5	0,2	OEt	16,2	-52,3
CH≡C	-3,3	-7,2	SEt	0,5	11,2

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

Таблица 2

Отклонения (D , м. д.) экспериментальных величин δC 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	Et_3Ge	<i>n</i> -C ₆ H ₁₁	-4,2	17	<i>n</i> -FC ₆ H ₄	$\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$	-4,9
2	Et_3Sn	<i>n</i> -C ₆ H ₁₁	-5,2	18	Ph	$\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$	-4,2
3	Et_3Sn	<i>n</i> -Bu	-3,7	19	<i>n</i> -MeC ₆ H ₄	$\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$	-4,4
4	Me_3Si	CH ₂ CH ₂ OH	-3,8	20	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	$\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$	-5,2
5	HOCH ₂	$\text{CH}_2^{\oplus}[\text{NMe}(\text{Et})_2]^{\ominus}$	-8,1	22	<i>n</i> -MeOC ₆ H ₄	$\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$	-4,0
6	$\text{I}^{\oplus}(\text{Et})_2\text{MeNCH}_2^{\oplus}$	CH ₂ OH	-5,8	23	Ph	C≡N	-3,2
7	Me_3Si	CH ₂ OH	-3,2	24	HOCH ₂	C≡CPh	-3,8
8	Et_3Ge	CH ₂ N(CH ₂) ₄ O	-7,1	25	Me_3Sn	OEt	-6,7
9	Et_3Ge	CH ₂ N(CH ₂) ₅	-3,7	26	Me_3Ge	C ₆ F ₅	3,6
10	Et_3Si	CH ₂ N(CH ₂) ₄ O	-3,2	27	Me_3Si	C≡N	4,9
11	PhC(O)	C(O)Ph	-4,6	28	Me_3Sn	C≡N	6,5
12	Me_3Si	OEt	-4,0	29	$\text{N}\equiv\text{C}$	SnMe ₃	-3,1
13	Et_3Ge	COH	3,9	30	Et_3Ge	<i>tert</i> -Bu	-3,1
14	Et_3Ge	COMe	4,3	31	Me_3Sn	<i>tert</i> -Bu	-4,7
15	Me_3Ge	OEt	-4,6	32	Et_3Sn	<i>tert</i> -Bu	-3,8
16	Et_3Sn	OEt	-6,5	33	Me_3Si	Et	-3,3

3,0 м. д. Если исключить из рассмотрения соединения 5 и 6 (данные, полученные в H_2O [49]), то окажется, что из 31 соединения 28 ($>90\%$) имеют заместители $\mathcal{E}\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3$, где $\mathcal{E}=\text{Si, Ge, Sn, P}$, что, несомненно, не случайно. Рассмотрим более подробно причину наблюдаемого явления.

3. Встречная поляризация π -систем тройных связей

В ацетилене π -электронные системы тройной связи энергетически вырождены, т. е. π -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 C_{3v} и барьер вращения невелик. Неэквивалентность π -орбиталей тройной связи возрастает с увеличением этого барьера, достигая максимальных значений в случае заместителей, имеющих плоскость симметрии (группы COR, Ph, CH=CH₂ и т. д.). Такие заместители способны взаимодействовать только с одной из π -систем тройной связи, поляризуя ее, либо вступая с

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

Если в дизамещенных ацетиленах каждый из заместителей взаимодействует только с одной π -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 π -системой и их влияние не может быть независимым. Поэтому понятна и неаддитивность влияния заместителей на δC_{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 π -системой тройной связи, то в результате встречной поляризации его воздействие на δC_{sp^2} равно или меньше воздействия на двойную связь.

2. Если заместитель взаимодействует одновременно с обеими π -системами тройной связи, то встречная поляризация затруднена, и его воздействие на δC_{sp^2} 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 π -системами, а другой, независимо от симметрии, оказывает комплементарный или конкурентный π -электронный эффект.

Последнее подтверждается данными табл. 2: акцепторные свойства Si, Ge, Sn, P по отношению к π -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 π -донорной способностью по отношению к обеим ортогональным π -системам [33]. Наконец, ортогональные орбитали соседних тройных связей также взаимодействуют между собой одинаково.

Два первых положения подтверждаются анализом относительного воздействия различных заместителей на экранирование α - и β -углеродных атомов кратной связи в винильных и этинильных соединениях (табл. 3). В таблице указаны также резонансные константы заместителей σ_R^0 и $(\sigma_R^0)_{tw}$ [33], которые соответствуют взаимодействию заместителей с двумя ортогональными π -системами тройной связи. Знаки этих констант всегда одинаковы, но $(\sigma_R^0)_{tw}$ равны или меньше σ_R^0 . Численные значения констант указывают на неэквивалентность в некоторых случаях π -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 развиваемой модели встречной поляризации π -орбиталей тройной связи.

Обоснованность концепции встречной поляризации тройной связи подтверждается расчетом распределения π -электронной плотности в ряде модельных АС, проведенным неэмпирическим методом в базисе ОСТ-4ГФ (табл. 4). Встречный перенос π -заряда по ортогональным π -системам ацетиленового фрагмента отмечается для молекул аминоацетиленов, этинилалдегида и фосфинаацетиленов², т. е. при наличии заместителей (π -донорных и π -акцепторных), способных к непосредственному взаимодействию только с одной π -системой тройной связи.

² Расчет молекулы фосфинаацетиленов проведен в sp -базисе (без учета d -орбиталей), поэтому атом фосфора выступает как π -донор за счет неподеленной электронной пары.

Таблица 3:

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

R	R—CH=CH ₂		R—C≡CH		Наличие встречной поляризации (+, -)	σ_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
prop-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 ₃ Si	16,1	8,0	18,5	23,1	-	0,03	0,03
N≡C	-10,4	13,6	-10,1	4,4	+	0,10	0,10
CH ₂ =CH	-16,1	-22,9	-20,0	-10,3	+	-	-
Ph	-7,6	-20,7	-10,1	-6,0	+	-0,10	-0,06
HOC	-45,8	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) ₂ (O)P *	0,7	11,6	2,1	16,0	-	-	-
Me ₂ N *	-25,2	-44,0	-25,1	-28,8	+	-0,53	-0,13

Примечание. Указаны эффекты относительно насыщенных соединений, т. е. $\Delta\delta C_{sp^2(sp)} = (\delta C_{sp^2(sp)} - \delta C_{sp^2(sp)}) - (\delta C_{sp^3} - \delta C_{sp^3})$. Использованы значения $\delta C_{sp^2}^0$ (HC≡CH) = 72,0, $\delta C_{sp^2}^0$ (CH₂=CH₂) = 122,8, $\delta C_{sp^3}^0$ (CH₃CH₃) = 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_β≡C_α—X [41]

X	qC_α			qC_β		
	π_y	π_z	$\Sigma\pi$	π_y	π_z	$\Sigma\pi$
H	0	0	0	0	0	0
CH=CH ₂	1	16	17	-6	-20	-26
CHO	-16	16	0	36	-15	21
COOH	-19	1	-18	36	4	40
NH ₂ (плоская молекула)	-48	58	10	44	-134	-90
NH ₂ (неплоская молекула)	-31	38	7	21	-93	-72
PH ₂	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 π -системами тройной связи. Это вызывает наибольший перенос в данном случае отрицательного π -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 π -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 π -электронным эффектам (она составляет 600 м. д./ед. заряда, что примерно втрое выше аналогичной характеристики sp^2 -углеродных атомов замещенных этиленов).

В целом результаты квантовохимических расчетов монозамещенных ацетиленов, анализ значений δC_{sp} в моно- и дизамещенных ацетиленах,

их сопоставление с аналогичными результатами для дизамещенных этиленов свидетельствуют о встречной поляризации ортогональных π -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 $C\equiv CH$.

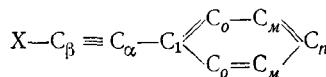
В винилацетиленах $X-C_\alpha\equiv C_\beta-C^1H=C^2H_2$ [51—53] зависимость между изменениями δC_β и δC^2 в явном виде отсутствует. Можно отметить, что действие X на тройную связь носит специфический характер, так как заместитель X вызывает смещение δC_β более чем на 40 м. д., тогда как δC^2 смещается только на 4, а δC^1 — всего на 2 м. д. Воздействие X на терминальную винильную группу в основном проявляется в поляризации π -электронов диполем связи X—C (изменения δC^1 и δC^2 имеют противоположную направленность и согласуются с направлением диполя). Это видно из сравнения δC в двух соединениях $Et_2NCH_2C_\alpha\equiv C_\beta-C^1H=C^2H_2-SEt$ (A) и $[Et_2Me^+NCH_2-C_\alpha\equiv C_\beta-C^1H=C^2H_2-SEt]\bar{I}$ (B) [54]:

	C_α	C_β	C^1	C^2
δC (A), м. д.	92,4	81,6	104,9	139,6
δC (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 этинильной и фенильной групп наиболее корректно позволяет анализ данных для β -замещенных фенилацетиленов $X-C\equiv CPh$. Этот ряд соединений привлекателен тем, что значения δC 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 δC для 39 β -замещенных фенилацетиленов



приведены в работе [41]. Как и в других рядах соединений, здесь не обнаруживается даже качественной связи δC_{sp} с каким-либо из наборов σ -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_α 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

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

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 δC 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 β -углеродного атома тройной связи в пара-замещенных фенилацетиленах $X-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_\alpha\equiv\text{C}_\beta-\text{H}$, проведенное в работе [29].

Способность мостиковой группы $-\text{C}\equiv\text{C}-$ передавать влияние заместителей можно оценить путем сопоставления величин δC_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 δC_n приведены относительно соответствующих незамещенных соединений с $X=\text{H}$). Для монозамещенных бензолов величины δC_n взяты из [60], а для *транс*-стиролов — из [61].

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

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

Коэффициент проводимости в уравнении (6а) совпадает со значениями, определенными на основе изучения реакционной способности биядерных мостиковых систем (см., например, [62]). Из уравнения (6б) следует, что коэффициент проводимости эффектов заместителей на бензольное кольцо через тройную связь близок к соответствующей величине для двойной связи. Высокий доверительный уровень соотношения (6б) 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 АС целесообразно проводить, сравнивая экспериментальные значения δC_{sp} в самом ацетилене и его монозамещенных, либо анализируя найденные величины аддитивных вкладов (см. табл. 1).

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

Между величинами δC в рядах алкилацетиленов и алкилэтиленов наблюдается хорошая взаимосвязь, причем экранирование C_α в ряду алкилацетиленов менее чувствительно (примерно на 30%) к природе алкильного заместителя, чем в ряду алкилэтиленов [67]. Величины δC_{sp} β -углеродных атомов в алкилзамещенных ацетиленах остаются практически неизменными внутри ряда. Это характерно также для атомов C_α бензольного кольца и отражает независимость величины π -поляризации ненасыщенного фрагмента от размера алкильной группы. Рост экранирования атомов C_β в этинильных и винильных производных и атомов C_α 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 $\text{Alk}_3\mathcal{E}$ мало зависят от характера \mathcal{E} (Si , Ge , Sn) и Alk , рассмотрим их на примере только одной группы Et_3Si . Величины δC углеводородных фрагментов, содержащих в качестве заместителя группу Et_3Si (данные взяты из работы [74]), приведены в табл. 5. Дезэкранирующее действие групп-

Таблица 5.

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

R	R—C _α H ₂ —C _β H ₃		R—C _α H=C _β H ₂		R—C _α ≡C _β H	
	C _α	C _β	C _α	C _β	C _α	C _β
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
Et ₃ Si	2,8	6,9	137,8	132,6	86,2	95,4

R	R—C ₆ H ₅			
	C ₁	C _o	C _m	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
Et ₃ Si	140,4	133,6	128,6	128,7

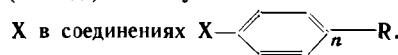
пы Alk₃Э на атом C_β тройной связи сильнее, чем в случае одинарной (в 20 раз) и двойной (в 2,5 раза) связей, тогда как экранирование C_α всех ненасыщенных фрагментов одинаково [52]. Повышенные π-акцепторные свойства атомов Si, Ge, Sn по отношению к тройной связи объясняют их способностью участвовать во взаимодействии с обеими ее π-системами [68]. Тот факт, что группы Alk₃Э существенно дезэкранируют атомы C_β (C_o) ненасыщенных фрагментов и практически не влияют на C_n бензольного кольца, позволяет исключить из рассмотрения механизм воздействия через π-поляризацию и p_{π} —d_π-сопряжение. Поскольку группы Alk₃Э действуют преимущественно на два ближайших ненасыщенных атома углерода, можно считать, что в образовании молекулярной орбитали (МО), ответственной за перенос заряда с π-системы заместителя на атом Э, участвуют атомные орбитали двух ближайших sp²- или sp-углеродов, что согласуется с моделью участия в донорно-акцепторном взаимодействии вакантных σ^{*}-орбиталей связей Э—C [68].

Элементы VIA и VIIA групп. Алкокси- и ароксигруппы существенно экранируют атом C_β у тройной связи, смещающая его сигнал на 20—30 м. д. по отношению к сигналу атома углерода ТМС [20, 21, 69], что объясняет эффективным сопряжением неподеленных электронных пар (НЭП) атома кислорода с π-электронной системой тройной связи, т. е. заметным вкладом канонической структуры вида R—O=C=CH⁺. Степень такого взаимодействия рассмотрена на примере этиниловых эфиров [69]. Экранирование атома C_β в эфире PhOC_α≡C_βH меньше, чем в эфире EtOC_α≡C_βH (разность смещений 10 м. д.) ввиду конкурентного взаимодействия двух π-электронных заместителей с эфирным кислородом как донором электронов. Это подтверждает сравнение величин δC фенильной группы (м. д. относительно δC_{TMС}) у трех изоэлектронных эфиров R—O—Ph:

R	C ₁	C _o	C _m	C _n
CH ₃ —CH ₂	159,26	114,53	129,38	120,57
CH ₂ =CH	156,25	117,03	129,24	122,67
CH≡C	155,54	114,81	129,36	124,23

Сравнение экранирования 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_β кратной связи (в м. д.) и их чувствительность к эффектам заместителя



R	ΔC_n	ΔC_β	$\Delta C_\beta/\Delta C_n$	$\lambda(C_n)$	$\lambda(C_\beta)$	$\rho_R(C_\beta)/\rho_R(C_n)$	$\rho_F(C_\beta)/\rho_F(C_n)$
$\text{CH}_2=\text{CH}$	13,1	7,0	0,54	6,8	2,6	0,45	1,03
$\text{CH}\equiv\text{C}$	13,8	6,1	0,44	6,4	1,8	0,28	0,98
$\text{CH}_2=\text{CHO}$	10,6	5,5	0,52	6,9	1,9	0,32	1,17
$\text{CH}\equiv\text{CO}$	10,0	2,9	0,29	8,8	1,7	0,20	1,00
$\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{O}$	11,2	1,6	0,14	6,1	1,0	0,08	0,45

Примечание. ΔC — диапазон изменений δC при изменении X в ряду от акцептора NO_2 до донора OMe ; $\lambda = \rho_R/\rho_F$ — отношение чувствительности δC к резонансному и полевому эффектам, полученному 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 раза³, т. е. перенос заряда с кислорода на тройную связь заметно выше, чем на двойную. Это следует из сравнения избыточного экранирования атома C_β 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_β 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_π -взаимодействие с кислородом вступают обе ортогональные π -орбитали тройной связи. Эти результаты согласуются с результатами расчета распределения заряда в гипотетических молекулах $\text{HC}\equiv\text{COH}$ и $\text{H}_2\text{C}\equiv\text{CHOH}$ методом ОСТ-ЗГ [70].

Для пара-замещенных этинил- [69], винил- [23] и пропаргилфениловых [71] эфиров, замещенных стиролов [72] и фенилацетиленов [29] проведено сопоставление чувствительности химических сдвигов атомов C_n бензольного кольца и C_β кратной связи группы R к эффектам заместителя X в соединениях $X-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$.

Из данных табл. 6 видно, что ΔC_n в этих рядах соединений достаточно близки, в отличие от ΔC_β . Отношение $\Delta C_\beta/\Delta C_n$ заметно ниже для этиниловых и особенно пропаргиловых эфиров. Цифры, представленные в последних двух колонках табл. 6 свидетельствуют об уменьшении в случае замещенных ацетиленов резонансного эффекта при неизменности полевого, т. е. π -индукционного эффекта. Он, как и следовало ожидать, становится доминирующим в пропаргиловых эфирах. Это подтверждает и наличие взаимосвязи между δC в пара-замещенных пропаргиловых эфирах $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$ и дипольными моментами [73] соответствующих монозамещенных производных бензола $\text{Ph}-\text{X}$:

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

³ Перенос заряда с эфирного атома кислорода на бензольное кольцо наиболее корректно оценивать по изменению δC_n (эта величина пропорциональна изменению заряда на этом атоме);

δC_n , м. д.	$\Delta \delta C_n$, м. д.	(относительно бензола)
C_6H_6	128,5	0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5$	120,4	-8,1
$\text{CH}_2=\text{CHOC}_6\text{H}_5$	122,7	-5,8
$\text{CH}\equiv\text{COC}_6\text{H}_5$	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 этиниловому — 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 π -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 $\Delta C_b/\Delta C_n$ 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 π -донорной способностью по отношению к тройной связи благодаря тому, что он может одновременно взаимодействовать с двумя ортогональными π -орбитальями. Это находит отражение в неуниверсальности существующих шкал резонансных констант σ_{π} (возможное исключение — упомянутая выше шкала Катрицкого [33, 50]), обусловленной неодинаковой эффективностью взаимодействия группы R с различными (по характеру симметрии π -системы) ненасыщенными фрагментами. В соединениях $\text{Alk}\text{E}\text{C}_\alpha\equiv\text{C}_\beta\text{R}$, где E=S, Se, Te для атомов C_α (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 C_β , наоборот, дезэкранируется, соответствующие смещения составляют 5—6 и 17—18 м. д. [53]. Очевидно, что халькогены проявляют π -акцепторные свойства по отношению к тройной связи, поскольку группы EtS и EtCH₂, имеющие близкие индукционные константы, оказывают существенно разное воздействие на винильный и этинильный фрагменты при схожем влиянии на этильную группу (δC в м. д.) [74]:

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

Если π -электронное воздействие тиоэтильной группы на атом C_β 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 электротрицательности заместителя у сульфидного атома серы [68, 75]. Это подтверждают спектры рентгеновской флуоресценции соединений $\text{Alk}\text{E}\text{C}\equiv\text{CH}$, которые указывают на наличие заметного заряда на $3d$ -орбиталях атома серы [76]. Неэмпирический расчет молекулы $\text{HSC}\equiv\text{CH}$ в сжатом базисе СТО-3Г [70] свидетельствует, тем не менее, о существовании на этинильном фрагменте значительного отрицательного заряда (—0,19). Основываясь на концепции π -акцепторной природы дезэкранирования атома C_β , можно прийти к выводу, что поскольку оно существенно возрастает от серы к теллуре, то π -взаимодействие $5d-2p$ энергетически наиболее выгодно. Ввиду неожиданности такого заключения рассмотрим особенности влияния элементов VIA группы на δC ближайших углеродных атомов группы R в сериях изологичных соединений IVA, VIA и VIIA групп (табл. 7). С ростом номера периода экранирование атома C_{sp^3} , находящегося в α -положении к элементу VIA группы приводит к возрастанию XC на 50—70 м. д., а δC_β практически не меняется. В ряду галогеналканов характер изменений δC аналогичен, хотя их диапазон на 20—30% шире [79, 80]. В изологичной серии соединений IVA группы, $\text{Alk}_2\text{E}\text{R}$, изменения δC алкильной группы не являются регулярными, а их диапазон значительно уже [81].

Таблица 7

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

п	Э	Электроотрицательность [*] $E_{\text{Э}}$	$\text{Alk}_n\text{Э}-\text{C}\equiv\text{CH}$		$\text{Alk}_n\text{Э}-\text{Ph}$		$\text{Alk}_n\text{Э}-\text{Et}$	
			δC_{α}	δC_{β}	δC_{α}	δC_{β}	δC_{α}	δC_{β}
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
	Δ^{**}	-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
1	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
	Te	2,01	-34,3	27,0	-16,5	9,6	-6,1	10,5
	Δ^{**}	-0,43	-36,7	18,1	-24,9	9,7	-27,6	1,8
0	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
	Δ^{**}	-0,62	-60,0	23,0	-38,4	12,0	-39,7	2,9

Примечания. 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 C_{α} в случае sp^2 -углеродных атомов возрастает с увеличением номера периода, как и в случае sp^3 -углеродных атомов, хотя диапазон изменения δC в последнем случае несколько шире. Значения δC_{β} для атомов 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 π -заряда гетероатома в случае фенильного заместителя между двумя орто- и пара-положениями [78].

Величина δC_{sp} изменяется под влиянием гетероатома Э (Э=O, S, Se, Te) примерно также, как и в галогенацетиленах, но иначе, чем в ацетиленовых производных элементов IVA группы (табл. 7).

В изологичных сериях соединений элементов IVA, VIA и VIIA групп (табл. 7) значительный вклад в изменение экранирования атомов C_{α} и C_{β} 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 π -системы и поляризуемость последней определяет степень влияния на него гетероатома, т. е. степень изменений δC . Отсутствие «эффекта тяжелого атома» у элементов IVA группы — следствие отсутствия у них НЭП.

Поскольку строгая проверка этой концепции достоверным квантовохимическим расчетом экранирования ядер ^{13}C для совокупности рассматриваемых соединений не проводилась, полученные результаты представляют в основном прикладной интерес — они помогают правильному отнесению сигналов ^{13}C .

III. КОНСТАНТЫ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В АЦЕТИЛЕНОВОМ ФРАГМЕНТЕ

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

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

Значения КССВ ${}^1J_{\text{CH}}$ и ${}^2J_{\text{CH}}$ в ацетилене (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 ${}^1J_{\text{CH}}$ составляет около 50 Гц, а ${}^2J_{\text{CH}}$ — около 25 Гц. Для серии соединений $\text{HC}\equiv\text{CH}_X$ получено соотношение, из которого следует, что определяющее влияние на величину ${}^1J_{\text{CH}}$ оказывает электроотрицательность X [88]:

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

Предложено также соотношение [89]

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

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]

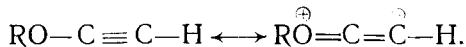
Таблица 8

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

R	${}^1J_{\text{CH}}$	${}^2J_{\text{CH}}$	Ссылки	R	${}^1J_{\text{CH}}$	${}^2J_{\text{CH}}$	Ссылки
H	249,0	49,6	[85]	$\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{C}$	259,0	52,5	[41]
Me	247,6	50,8	[37]	$\text{N}\equiv\text{C}$	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>tert</i> -Bu	246,5	48,9	[86]	$n\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{O}$	265,5	59,5	[41]
$(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{OH})$	248,7	49,0	[86]	$n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{O}$	265,3	59,3	[41]
HOCH_2	251,3	50,0	[86]	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{O}$	266,0	59,7	[41]
PhOCH_2	251,5	50,7	[86]	$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$	269,4	60,9	[41]
<i>o</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$	253,0	50,0	[86]	EtS	253	—	[21]
<i>n</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$	254,2	50,9	[41]	PhS	256	51,6	[87]
<i>n</i> - $\text{IC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$	251,5	50,6	[41]	BuSO_2	266	—	[21]
<i>n</i> - $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$	252,0	50,0	[41]	$\text{Me}(\text{Ph})\text{N}$	258	—	[21]
<i>n</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$	251,3	49,8	[41]	Ph_3N	259	55,5	[21]
<i>n</i> - $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$	251,5	49,9	[41]	Pr_2P	244	45	[41]
<i>n</i> - $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$	251,5	49,9	[41]	<i>втор</i> - Bu_2P	246	46	[41]
$\text{CCl}_2\text{-CHOCH}_2$	252,9	50,3	[41]	Ph_2P	247	45,8	[87]
$(\text{CCl}_2\text{-CHOCH}_2)_2$	250,8	49,5	[41]	<i>терт</i> - Bu_2PO	252	49	[21]
BrCH_2	252,4	49,3	[86]	<i>изо</i> - $\text{PrP}(\text{S})$	250	46	[41]
ClCH_2	252,6	50,5	[86]	Me_3Si	236,8	42,2	[86]
PhCH_2	251,0	49,7	[86]	Et_3Si	236,8	42,3	[86]
MeOCH_2	253	49	[41]	Cl_3Si	249,1	44,0	[86]
Ph_3SiCH_2	247,1	50,0	[87]	Ph_3Si	241,2	41,2	[9]
$(\text{CH}_2)_4\text{NCH}_2$	247,9	49,5	[41]	Me_3Ge	236,0	42,0	[41]
$(\text{CH}_2)_5\text{NCH}_2$	248,2	48,9	[41]	Et_3Ge	235,7	41,9	[86]
$(\text{CH}_2)_6\text{NCH}_2$	247,3	48,5	[41]	Cl_3Ge	253,4	45,9	[86]
$\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{NCH}_2$	248,8	49,7	[41]	Ph_3Ge	238,2	41,2	[9]
$\text{CH}_2=\text{CH}$	251,1	50,1	[41]	Et_3Sn	232,6	41,8	[86]
Ph	250,6	49,1	[41]	Ph_3Sn	238	41	[41]
$\text{HC}\equiv\text{C}$	257,3	52,6	[41]	F	277,5	65,5	[88]
$\text{MeC}\equiv\text{C}$	257,3	52,4	[41]	Cl	270	60,5	[88]
<i>tert</i> - $\text{BuC}\equiv\text{C}$	256,6	50,6	[41]	Br	261	56,0	[88]
$\text{PhC}\equiv\text{C}$	256,9	51,6	[41]	I	255	51,5	[88]
				COOH	259,3	50,4	[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 π-акцепторного эффекта.

Э: $R_3\overset{\oplus}{\text{Э}}=\overset{\oplus}{\text{C}}=\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{H}$. Эта модель мало убедительна, поскольку для заместителей $R_2\text{SO}_2$ также характерно $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействие (что следует из значительной заселенности *d*-орбиталей атома серы по данным рентгено-новской флуоресценции), хотя в этих соединениях ${}^1J_{\text{CH}}$ на 13 Гц больше, чем в алкинах (табл. 8). Кроме того, понижение *s*-характера орбитали терминального углерода в ацетиленовых эфирах может быть вызвано π-донорными свойствами кислорода:



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

Надежной взаимосвязи между ${}^1J_{\text{CH}}$ в монозамещенных ацетиленах и иными, помимо E_{x} , характеристиками заместителей (σ_i , σ_r , F , R) обнаружить не удалось, хотя корреляция между самими константами ${}^1J_{\text{CH}}$ и ${}^2J_{\text{CH}}$ надежна [41]:

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

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

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

Значения ${}^1J_{\text{CC}}$ 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 ${}^1J_{\text{CC}}$ и большой диапазон их изменений.

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

Диапазон экспериментальных значений ${}^1J_{\text{CC}}$ (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≡CLi) и 356,0 Гц (FC≡CF). Если в качестве характеристики заместителя MA использовать параметр групповой электроотрицательности заместителя σ_x^2 , рассчитанный из атомной зарядовой плотности водорода в молекулах H—X методом *ab initio* в базисе 6—31ГФ [98] и не учитываящий π-взаимодействий, то можно получить соотношение

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

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≡CY имеет вид [96]

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

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

значителен, когда α -атомом одного из заместителей является Si, Ge, Sn, Br, I или Hg, существенно влияющий на π -систему в АС.

Между $^1J_{CC}$ и $^1J_{CH}$, $^2J_{CH}$ в монозамещенных ацетиленах существует надежная взаимосвязь [96]:

$$^1J_{CC} = 2,87(0,15) ^1J_{CH} - 545,6(37,1), \quad (13a)$$

$$r = 0,981, s = 4,37, n = 16;$$

$$^1J_{CC} = 5,67(0,25) ^2J_{CH} - 109,6(12,0), \quad (13b)$$

$$r = 0,986, s = 3,70, n = 17.$$

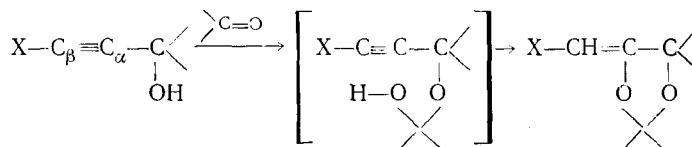
Из наиболее важных в прикладном отношении зависимостей следует отметить статистически надежную ($r=0,995$) связь $^1J_{CC}$ в дизамещенных ацетиленах с силовыми постоянными тройной связи этих соединений [99].

IV. СВЯЗЬ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛЕНОВ С ХИМИЧЕСКИМИ СДВИГАМИ ЭТИНИЛЬНЫХ АТОМОВ УГЛЕРОДА

Реакционная способность АС и стереонаправленность присоединения к ним различных реагентов зависят от природы заместителей, которые определяют энергию переходного состояния, стерическую доступность тройной связи атаке реагентов, распределение электронной плотности в молекуле.

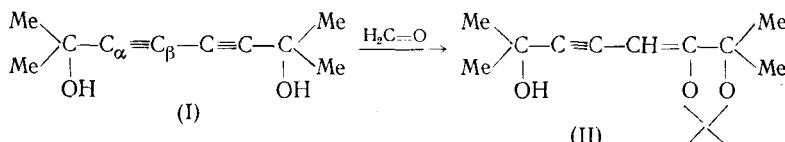
Поскольку, согласно данным [20, 21], значения δC_{sp} в спектрах ЯМР ^{13}C отражают распределение электронной плотности в ацетиленовом фрагменте, их разность (ΔC) характеризует поляризацию тройной связи. Можно предполагать, что эти параметры будут иметь определенное значение для объяснения и предсказания регио- и стереонаправленности реакций присоединения к тройной связи, как и вообще возможности их протекания. Поиск таких связей — наиболее актуальный аспект применения ЯМР в химии ацетиленов.

Изучена реакция присоединения карбонильных соединений к α -ацетиленовым спиртам, содержащим широкий набор функциональных групп, находящихся как непосредственно при тройной связи, так и отделенных от нее метиленовым мостиком [49, 100—107]:



Гетероциклизация легко идет в ряду α -ацетиленовых спиртов при $X=Br$, CN, COOR, COR, $C\equiv CR$, но не происходит при $X=H$, $CH=CH_2$, PhO, $ROCH_2$, R_2NCH_2 . Такое различие в химическом поведении хорошо согласуется с параметрами спектров ЯМР ^{13}C соответствующих АС [49, 100]. Так, если $\Delta C_{\alpha,\beta}$ терминальных спиртов ($X=H$) составляет 8—19 м. д., то для бромпроизводных ($X=Br$) эта величина достигает 32—42 м. д., т. е. в галогеноспиртах степень поляризации тройной связи возрастает, что благоприятствует нуклеофильному присоединению. Направление поляризации определяется главным образом σ -акцепторным эффектом атома брома.

Интересно отметить, что формальдегид взаимодействует лишь с одной окситинильной группой диацетиленового гликоля (I):

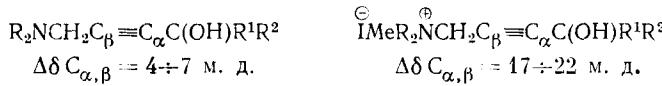


Анализ значений δC в дине (I) и в еиновом диоксолане (II) позволяет сделать вывод, что в первом случае поляризация способствует нуклеофильному присоединению оксигруппы с образованием диоксоланового

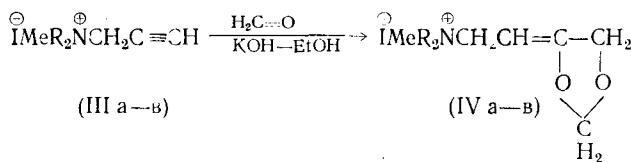
цикла, а во втором направление поляризации противоположно и она затрудняет гетероциклизацию ($\Delta\delta C_{\alpha,\beta} = 19,2$ и $-20,6$ м. д. соответственно [49]). В однотипных соединениях $XCH_2C_\beta \equiv C_\alpha CH_2OH$, в которых заместитель X отделен от тройной связи метиленовым мостиком,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



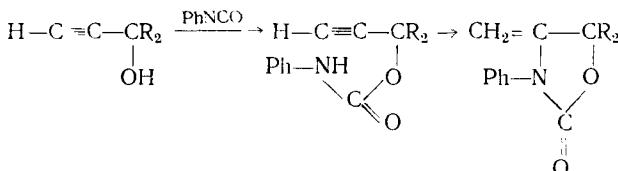
Гетероциклизация аминоспиртов при их нагревании с параформом в присутствии оснований (поташ, едкое кали, гидроксид тетраэтиламмония) в кипящем метаноле в течение 8 ч не происходит, хотя соответствующие иодметилаты легко циклизуются уже при комнатной температуре, образуя с высокими выходами (75—90 %)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



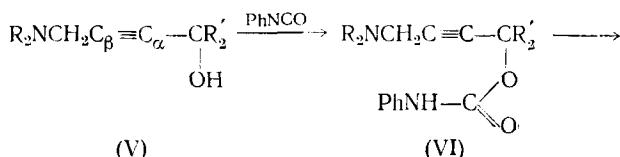
R = Me (a), Et (b), C_5H_{10} (b).

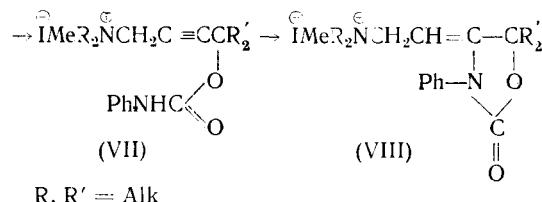
Сравнение параметров спектров ЯМР ^{13}C пропаргиламинов $R_2NCH_2C_\beta \equiv C_\alpha H$ ($\Delta\delta C_{\alpha,\beta} = -5 \div -6$ м. д.) и их солей ($\Delta\delta C_{\alpha,\beta} = 8 \div 12$ м. д.) [101] позволяет считать, что тройная связь в молекулах солей поляризована под влиянием σ -акцепторного эффекта аммонийной группы, увеличивающего кислотность ацетиленового протона и облегчающего взаимодействие с параформом в условиях реакции Фаворского. Высказанное предположение подтвердилось экспериментальными данными: иодметилаты (IIIa—b) при взаимодействии с параформом в спиртовом растворе едкого кали ($60^\circ C$, 1 ч) легко образуют замещенные 1,3-диоксоланы (IVa—b) 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-оксазолидиноны [108—110]:



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





Такое различие в реакционной способности карбаматов терминальных ацетиленовых спиртов [108—110] и их аминометильных аналогов может быть объяснено на основе данных спектроскопии ЯМР ^{13}C . Для осуществления нуклеофильной атаки атомом азота на этинильный атом углерода необходима поляризация тройной связи. Электронодонорные заместители R_2NCH_2 создают невыгодную поляризацию: $\Delta\delta\text{C}_{\alpha,\beta}=0\div-7$ м. д. В иодметилатах (VII) $\Delta\delta\text{C}_{\alpha,\beta}=10\div-15$ м. д., т. е. на атоме C_α 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 поляризация, 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}C исходных АС, хотя сами значения $\delta\text{C}_{\alpha,p}$ 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}C .

Присоединение нуклеофильных реагентов к α -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 Гамметта [114] и энтропийными характеристиками [116], в том числе с параметрами спектров ЯМР ^{13}C [117, 118]. Последние служат весьма полезным источником информации, если $\delta\text{C}_{\alpha,p}$ действительно характеризует электронную плотность 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 α -ацетиленовых кетонов в реакциях с аминами и поиск взаимосвязи активности субстратов с характеристиками спектров ЯМР ^{13}C [117]. Если варьируемые заместители R^1 и R^2 расположены непосредственно у ионового фрагмента ($\text{R}'\text{COC}_\alpha\equiv\text{C}_\beta\text{R}^2$), то их анизотропное и стерическое влияние на $\delta\text{C}_{\alpha,p}$ значительно, изменения $\delta\text{C}_{\alpha,p}$ не отражают истинных изменений электронной плотности на атомах C_α и C_β , а значения $\Delta\delta\text{C}_{\beta,\alpha}$ не связаны с соответствующими кинетическими параметрами [117, 118]. Если заместители R^1 и R^2 пространственно отделены от тройной связи (например, в $\text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_\alpha\equiv\text{C}_\beta\text{C}_6\text{H}_4\text{R}^2$), то проявляется взаимосвязь $\delta\text{C}_{\alpha,p}$ с электронными свойствами заместителей. Однако

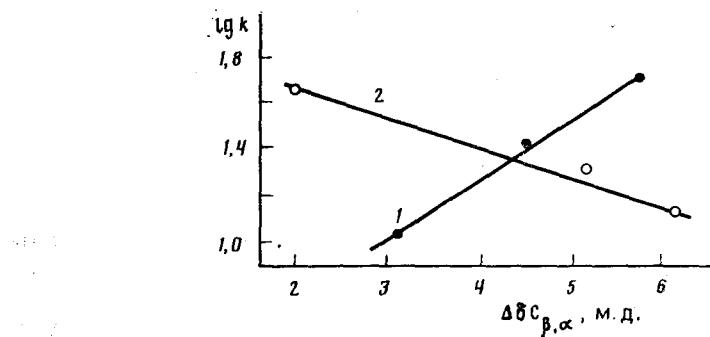


Рис.2. Зависимость констант скоростей реакций $R^1C_6H_4CO\equiv\equiv CC_6H_4R^2 + \text{HN}$ от $\Delta\delta C_{\beta,\alpha}$ [74]: 1 — варьирование заместителей R^1 , 2 — варьирование заместителей R^2

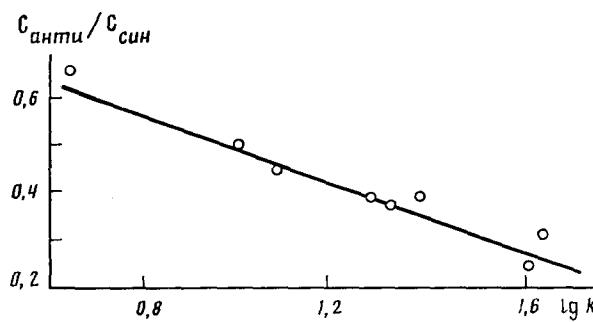


Рис. 3. Зависимость соотношения изомеров (определены из спектров ЯМР ^1H) от константы скорости реакции ($\lg k$) [74]

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 (AA) в *син*-анион (CA), а следовательно, и доля *син*-аддукта должна увеличиваться за счет стабилизации интермедиата электроноакцепторными заместителями:

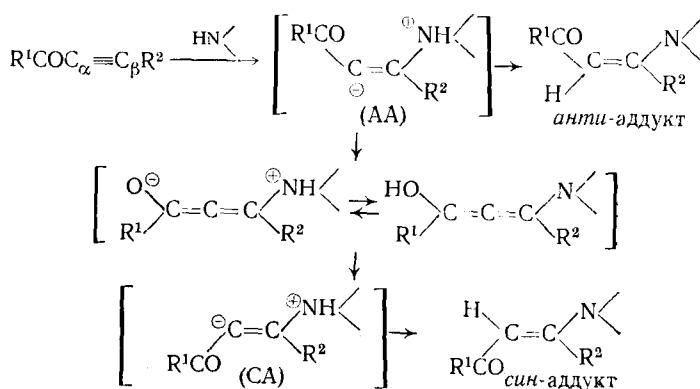


Таблица 9

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

R^1	R^2	δC_α	δC_β	$\Delta\delta\text{C}_{\alpha,\beta}$	Ссылки
$(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})$	Cl	54,04	75,88	-18,84	[121]
$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})$	Cl	57,49	74,56	-17,07	[121]
$(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})$	Br	66,71	62,15	4,56	[121]
$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})$	SEt	82,10	90,00	-7,90	[122]
$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})$	SEt	86,15	93,71	-7,56	[123]
$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})$	SPr	86,74	93,30	-6,56	[123]
$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})$	SBu	85,87	92,68	-7,71	[123]
$\text{Cl}(\text{PPh}_3)$	SPh	76,97	112,30	-35,33	[123]
$(\text{PrO})_2\text{P}(\text{O})$	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]
$\text{CH}_2=\text{CH}$	SMe	91,38	82,20	9,18	[22]
$\text{CH}_2=\text{CH}$	SeMe	97,53	72,57	24,96	[22]
$\text{CH}_2=\text{CH}$	TeMe	109,66	49,48	60,18	[22]
$\text{CH}_2=\text{CH}$	H	78,4	82,5	-4,1	[124]
<i>нис</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>цик</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].

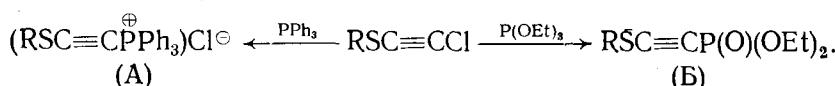
В ряде работ отмечена качественная взаимосвязь реакционной способности ацетиленов с параметрами их спектров ЯМР ^{13}C . Так реакционная способность тиациклоалкинов увеличивается с возрастанием $\Delta\delta\text{C}_{sp}$ (поляризации тройной связи) [119].

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 C_α и C_β . В условиях перегруппировки Арбузова галогенацетилены образуют с триалкилфосфитами продукты замещения галогена (атака на C_α) [121, 122]:



С экспериментальными данными о составе продуктов согласуются как величины δC_{sp} (табл. 9), так и распределение эффективных зарядов в модельных соединениях, рассчитанное в приближении ППДП/2 [122, 126]. Наиболее низкое значение δC_α в инамине, вероятно, связано с сильным π -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}C продуктов реакции (A) и (B) сигналы C_α и C_β дезэкранированы относительно хлорацетиленов (табл. 8), а наибольшая степень поляризации наблюдается в ионном соединении.

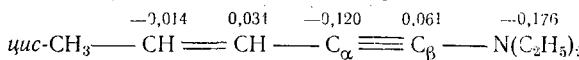
Элементоорганические соединения ацетиленового ряда передко проявляют специфическую реакционную способность. Известна попытка [11] оценить реакционную способность кремний- и германийацетиленовых карбонилсодержащих соединений по данным спектров ЯМР ^{13}C . Из табл. 1 видно, что эффект Si- и Ge-групп, 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 $R_3\text{Э}$ и $\text{C}=\text{O}$, выступая акцепторами по отношению к тройной связи, уменьшают электронную плотность как на атоме C_a , так и на C_b , 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 AC , содержащие два акцепторных заместителя (соединения $\text{PhC(O)C}\equiv\text{CC(O)Ph}$, $\text{PhC(O)C}\equiv\text{CC(O)Me}$ и др.), легко присоединяют амины по тройной связи. Результат же, полученный авторами [11], по-видимому, связан с тем, что триалкилсилиацетилены очень легко десилируются уже при комнатной температуре в присутствии основания [127], роль которого в данной реакции, вероятно, и выполняет амин.

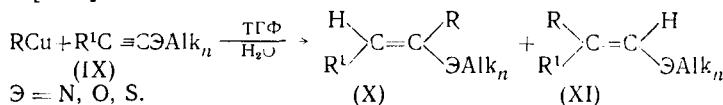
Инамины и родственные им инэфиры проявляют своеобразную химическую активность, причем активность инэфиров в ионных реакциях ниже [125, 128].

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



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

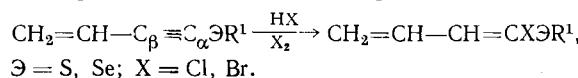
Регионаправленность присоединения медноорганических соединений к различным гетерозамещенным ацетиленам определяется влиянием гетероатомов [129]:



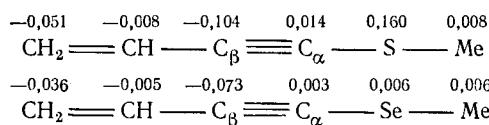
При этом соединения с Э=S образуют исключительно изомер (XI), тогда как при Э=N, O образуется преимущественно изомер (X). Таким образом, в данном случае направление присоединения RCu к (IX) согласуется с изменениями δC_{sp} в результате воздействия Э на тройную связь (см. табл. 3 и табл. 9).

Электрофильные реагенты присоединяются по тройной связи в соединениях $RC\equiv C\text{Э}R'$ ($\text{Э} = \text{S, Se, Te}$) 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_α :



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 β -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 алкилтитиуринилацетиленам, противоречит данным по реакционной способности этих соединений [22].

Представленные данные еще раз показывают, что экспериментальные значения δC_{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 теллурзамещенных АС, количественно оценить пока невозможно.

Высокую реакционную способность монозамещенных ацетиленов во многих реакциях (ацетиленовой конденсации, Фаворского, Манниха, 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-, карбалкокси- 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_β . Существуют корреляции между энергиями гетеролитического разрыва связей $\equiv C-H$ и величиной заряда на этинильной группе [133], а также между значениями δC_β и зарядовой плотностью на этом атоме в пара-замещенных фенилацетиленах [29]. Поэтому представлялось целесообразным сопоставить величины δC_β с величинами pK для МА. Между pK этинилпиразолов, 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°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_β и значениями δC_β в этих соединениях не обнаружено. Можно полагать, что в данном ряду величина δC_{sp} не отражает зарядовой плотности.

Симбатное изменение кислотности пара-замещенных фенилацетиленов в зависимости от δC_β 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 δC_{sp} [116].

В целом сопоставление рассчитанных величин зарядовой плотности на этинильных атомах углерода [41, 74] с измеренными значениями δC_{sp} , как в простейших монозамещенных ацетиленах [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 δC_{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.

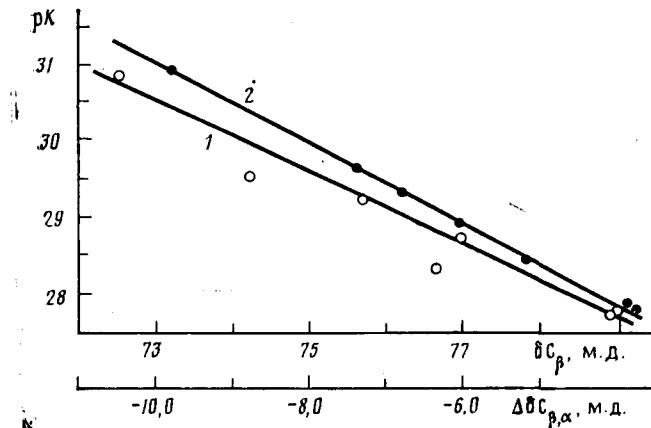


Рис. 4. Зависимость pK от δC_{β} (1) и $\Delta\delta C_{\beta,\alpha}$ (2) в ряду пара-замещенных фенилацетиленов (значения δC_{sp} взяты из [29])

Другим возможным объяснением является многофункциональность зависимости $\delta^{13}\text{C}$ 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. Wrakmeijer 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. *Charlton M.* // *J. Org. Chem.* 1961. V. 26. P. 735.
16. Челпанова Л. Ф., Машляковский 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. 590.
23. Кушнарев Д. Ф. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: ИГУ, 1979. 174 с.
24. *Wracmeyer B., Noth H.* // *Chem. Ber.* 1917. 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. *Spieseche 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., Okiyama 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., Katritzky A. R. et al.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* 1974. P. 273.
34. *Grindley T. B., Johnson K. F., Katritzky A. R. et al.* // *Ibid.* 1974. P. 276.
35. *Grindley T. B., Johnson K. F., Katritzky 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 р.
38. Кругликова Р. И., Сотниченко Т. В., Берестевич Б. К. // VI Всесоюз. конф. по химии ацетилена: 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. *Bromilow 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., Чмутова Г. А., Каширникова 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., Мирков 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 А. Г., 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. *Hansch 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., Epotis 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. Азиннефтехим., 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., Мурхатанов 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.: Rheihe, 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. Laitem L., Christiaens L., Renson M.//Org. Magn. Res. 1980. V. 13. P. 319.
84. Mohanty 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., Macciantelli 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.
92. Krishnamurthy V. V., Shin J. G., Olah G. A.//J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 1161.
93. Кривдин Л. Б., Пройдаков А. Г., Калабин Г. А. и др.//Журн. орг. химии. 1984. Т. 20. С. 949.
94. Summerhays K. D., Maciel G. E.//J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 106. P. 3407.
95. Facelli J. C., Barfield M.//Ibid. 1984. V. 106. P. 3407.
96. Кривдин Л. Б., Пройдаков А. Г., Баженов Б. А. и др.//Журн. орг. химии. 1988. Т. 24. С. 1595.
97. Kamienska-Trela K., Bildrzycka Z., Machinek R. et al.//Org. Magn. Res. 1984. V. 22. P. 317.
98. Marriott S., Reynolds W. F., Taft R. W., Topson R. D.//J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 959.
99. Kamienska-Trela K.//J. Mol. Struct. 1982. V. 78. P. 121.
100. Кругликова Р. И., Сотниченко Т. В., Унковский Б. В.//Химия и технология орг. производств. 1978. Т. 8. № 11. С. 15.
101. Кругликова Р. И., Сотниченко Т. В., Унковский Б. В.//Журн. орг. химии. 1980. Т. 16. С. 956.
102. Meister H.//Chem. Ber. 1965. B. 98. S. 2862.
103. Шергина С. И., Занина А. С., Соколов И. Е., Котляревский И. Л.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. С. 1876.
104. Meister H.//Lieb. Ann. 1969. B. 724. S. 128.
105. Grob C. A., Kaiser A.//Helv. chim. acta. 1967. V. 50. P. 1959.
106. Sasaki T., Shoji K.//Tetrahedron Lett. 1961. P. 1811.
107. Бузилова С. Е., Максимова А. В., Гаврилов Л. Д., Верещагин Л. И.//Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1975. Т. 18. С. 1540.
108. Easton N. R., Cassady D. R., Dillard R. D.//J. Org. Chem. 1962. V. 27. P. 2927.
109. Shacht N., Bagnell J. J.//Ibid. 1963. V. 28. P. 991.
110. Frances T., Thorne M. P.//Can. J. Chem. 1979. V. 54. P. 24.
111. Кругликова Р. И., Сотниченко Т. В., Шингарева А. Г., Унковский Б. В.//Журн. орг. химии. 1981. Т. 17. С. 649.
112. Nelson D. J., Blue C. D., Brown H. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 4913.
113. Больщедворская Р. Г., Верещагин Л. И.//Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 511.
114. Коржова Н. В., Писарева В. С., Коршунов С. П., Кучеренко Л. Л.//Журн. орг. химии. 1974. Т. 10. С. 2542.
115. Верещагин Л. И., Больщедворская Р. Л., Павлова Г. А. и др.//Там же. 1975. Т. 11. С. 99.
116. Писарева В. С., Коржова Н. В., Минаева В. А. и др.//Там же. 1974. Т. 10. С. 1900.
117. Калабин Г. А., Пройдаков А. Г., Гаврилов Л. Д., Верещагин Л. И.// Там же. 1977. Т. 13. С. 493.
118. Верещагин Л. И., Пройдаков А. Г., Гаврилов Л. Д., Калабин Г. А.//Там же. 1979. Т. 15. С. 699.
119. Meier S. J., Stavridou E., Storek C.//Angew Chem. 1986. P. 98. S. 838.
120. Miller S. J., Dickstein J. I.//Accounts Chem. Res. 1976. V. 9. P. 358.

121. Гарбина 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. Гарбина В. А. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1981. 135 с.
127. Takahashi S., Kuroyama Y., Sonogashira K., Nagahara N.///Synthesis. 1980. Р. 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. Р. 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 гетероциклических 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. Порфириев 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