

УДК 539.196:547.27

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АРИЛВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ© 2009 **Ю.Л. Фролов**, А.В. Ващенко**Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН**Статья поступила 18 декабря 2008 г.*

Ряд ароматических виниловых эфиров и некоторых близких им по строению соединений изучены методами DFT (B3LYP/6-311+G(2d,p)) и MP2(full)/6-311+G(2d,p). Привлечены также измерения спектров комбинационного рассеяния. Расчет колебательных спектров изомеров арилвиниловых эфиров (АВЭ) показал, что наиболее конформационно-чувствительными являются валентные колебания $\nu(\text{C}=\text{C})$. Рассчитанное значение $I(\text{C}=\text{C})$ для винилфенилового эфира более чем в 2 раза превышает аналогичную величину для винилметилового эфира. Вычисленные и экспериментальные значения $I(\text{C}=\text{C})$ согласуются с гипотезой о наличии единой сопряженной π -системы в молекулах замещенных АВЭ. Мостиковый атом кислорода при этом обеспечивает π, p, π -взаимодействие.

Ключевые слова: DFT расчеты, ИК спектроскопия, КР спектроскопия, арилвиниловые эфиры, колебания двойной связи.

ВВЕДЕНИЕ

Замещенные по кольцу арилвиниловые эфиры $X_n\text{C}_6\text{H}_{5-n}\text{OCH}=\text{CH}_2$ (АВЭ) являются удобными соединениями для изучения атома эфирного кислорода в качестве "мостика", связывающего π -электронные фрагменты молекул. Колебательные и УФ спектры винильной группы и бензольного кольца относительно легко измеряются экспериментально и доступны для квантово-химического анализа. Взаимодействие заместителей через атом кислорода исследовано достаточно широко [1—8]. Авторы по-разному оценивали роль атома кислорода в цепочке сопряжения. Одни полагали, что сопряжение при этом разрывается, другие предполагали наличие, в разной степени, p, π, p -сопряжения. Можно отметить исследование [6], в котором указано, что степень взаимодействия изменяется в зависимости от природы гетероатома и заместителей. В работах, выполненных с участием одного из авторов настоящей статьи, высказаны предположения о наличии общей системы сопряжения в молекулах монозамещенных арилвиниловых эфиров, слабой конкуренции между ароматическим кольцом и винильной группой, а также о ротационной изомерии 2,6-производных [9—12]. Подтверждено высказанное ранее мнение о рассеянном взаимодействии неподеленной электронной пары (НЭП) кислорода с π -системами [13]. В последующих работах эти заключения были детализированы и расширены. Измерение спектроскопической основности α, β -ненасыщенных эфиров показало снижение этой величины со 170 см^{-1} (*n*-бутилвиниловый эфир) до 120 см^{-1} в случае винилфенилового эфира (ВФЭ) [14]. Расширение рядов изучаемых эфиров, а также циклических ненасыщенных азолов привело к предположению, что увеличение эффективного положительного π -заряда на атоме кислорода или азота может привести к инверсии π -электронной поляризации винильной группы, а в случае дивинилового эфира 4,4'-азоксифенола $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$ — к разной поляризации винильных групп [15].

* E-mail: sasha@irioc.irk.ru

УФ спектры поглощения замещенных АВЭ описаны в работах [1, 9, 10, 22]. В области 190—300 нм спектр ВФЭ подобен спектру анизолы [23]. Полоса, соответствующая бензольному возбуждению $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$, имеет небольшое батохромное смещение и увеличенную интенсивность. Длинноволновая полоса, соответствующая бензольной $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$, наоборот, менее интенсивна и смещена в коротковолновую область. Спектры 4- и 3-замещенных АВЭ в основном следуют этой же тенденции. В работе [24] проведен детальный анализ близких по структуре УФ спектров молекул XC_6H_4ZCN ($Z = O, NH, S, Se$) и установлено, что влияние заместителей на полосы поглощения кольца уменьшается в ряду $N > O > S > Se$.

Обзор по фотоэлектронным спектрам виниловых эфиров и сульфидов, включающий данные для ВФЭ, представлен в работе [25]. Авторы провели также расчеты с использованием метода DFT.

Исследования ЯМР алкил- и арилвиниловых эфиров описаны, в частности, в работах [26—29]. Изучен химический сдвиг ядер 1H и ^{13}C , измерена константа спин-спиновоего взаимодействия. Изучая этим методом соединения ряда $C_6H_5ZCH=CH_2$ ($Z = O, N, S, Se$ и $C=C$), авторы пришли к заключению, что трансмиссионная способность Z не только зависит от природы этого атома, но и может быть модифицирована окружением [30].

Цикл работ, включающий анализ p, p, p -сопряжения в молекулах ароматических виниловых эфиров, выполнен методами термодинамики и квантовой химии (MINDO/2) [31—33]. Согласно анализу полученных результатов энергия сопряжения, приходящаяся на связи $C_{Ph}-O$ и $C_{Vin}-O$, уменьшается по отношению к соответствующим винил- и арилалкиловым эфирам.

Термическое разложение в газовой фазе ВФЭ описано в статье [22]. Определена энергия диссоциации связей $C-O$. При 298 К для $C_6H_5-OCHCH_2$ и $C_6H_5O-CHCH_2$ она составляет 75,9 и 76,0 ккал/моль соответственно.

В работах [20, 34] показано влияние сопряжения в арилвиниловых эфирах на интенсивность полос в спектрах ИК поглощения [20], приведены исследования реакционной способности, определены потенциалы окисления и энергии протонирования как для эфиров, так и для сульфидов [34]. Показано, что наилучшая линейная корреляция этих величин наблюдается с резонансными константами σ_R^0 в положении 4 фенильного радикала. Для ряда эфиров с заместителями в положении 3 имеет место удовлетворительная корреляция с σ константами Гаммета [20].

Исследованиями [34, 35] показано, что в замещенных АВЭ, а также арилвиниловых сульфидах (АВС) механизмы передачи влияния через мостиковый атом электронного переноса и электрофильный отличаются. Электрофильное влияние коррелирует с константами Гаммета σ , а при схеме электронного переноса корреляция наблюдается с константами σ^+ .

Передача влияния заместителя в АВЭ и АВС рассмотрена в ряде статей японских авторов [5, 36—38]. Изучены спектры 1H и ^{13}C ЯМР, потенциалы ионизации *цис*- β -феноксикариловых кислот, выполнены расчеты CNDO/2. Сделано заключение о достаточно высоком трансмиссионном эффекте, причем для атома серы на ~ 20 % выше, чем для кислорода. По мнению авторов, результат объясняется предположительно наличием $p, \pi-d, \pi-p, \pi$ -сопряжения.

В работе [39] описано комплексообразование с TCNE и интегральная интенсивность полос в спектрах КР ряда АВЭ и аналогичных сульфидов. Измеряли сумму интенсивностей полос валентных колебаний двойной связи и скелетных колебаний бензольного кольца (~ 1600 cm^{-1}). Наличие двух заместителей в положениях 2 и 6 сильно снижает суммарную интенсивность рассматриваемых полос и скорость комплексообразования.

Таким образом, к настоящему времени, экспериментальные характеристики ароматических виниловых эфиров изучены разными методами. Получены серьезные результаты, подтверждающие наличие общей системы сопряжения, включающей ароматический фрагмент, атом кислорода и винильную группу. Получены также интересные данные о конформационном составе рассматриваемых соединений. В то же время, по-видимому, почти отсутствуют неэмпирические квантово-химические расчеты рассматриваемых соединений, что не позволяет счи-

тать решенными ряд как общих, так и частных вопросов о строении этого интересного класса молекул.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эта работа посвящена рассмотрению структуры и свойств замещенных АВЭ с помощью неэмпирических квантово-химических расчетов.

Все расчеты выполнены с использованием программного комплекса Gaussian 2003W [40]. Применены методы DFT(B3LYP), хорошо зарекомендовавшие себя при расчетах колебательных спектров молекул и, в отдельных случаях, MP2(full). В большинстве случаев был использован набор базисных функций 6-311+G(2d,p). Для расчетов потенциальных поверхностей применяли базис 6-31G(d). Геометрия молекул полностью оптимизирована за исключением фиксированных параметров (расчеты потенциальных поверхностей).

Измерение интегральных интенсивностей выполнено по методу внутреннего стандарта. Полоса 313 см^{-1} CCl_4 принята за 100 отн. ед./моль. В качестве возбуждающей использована линия Hg 4358 Å. Измерения проведены на спектрофотометре ДФС-52.

В табл. 1 приведены основные данные по геометрии и значения полной энергии рассчитанных молекул. Рассмотрены две группы эфиров: с заместителями в положениях 4, а также 2 и 6 бензольного кольца по отношению к винилокси группе. В обоих рядах наблюдается, согласно расчетам, ротационная изомерия, что подтверждает предположения, сделанные на основе экспериментальных данных [9, 20].

Т а б л и ц а 1

Энергии ΔE (ккал/моль), E_{tot} (ат. ед.) и геометрические параметры молекул, длины связей (Å) и углы (град.), замещенных АВЭ ($\text{X}_n\text{C}_6\text{H}_{5-n}\text{OCH}=\text{CH}_2$) и сходных соединений по данным расчетов DFT(B3LYP) и MP2(full)

X, соединение	Тип	$r(\text{C}=\text{C})$	$r(\text{O}-\text{C}=\text{C})$	$r(\text{O}-\text{C}_{\text{Ph}})$	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	$\varphi(\text{Ph}, \text{COC})$	$\nu(\text{COC}, \text{Vin})$	E_{tot}	ΔE
H	Анти	1,325	1,378	1,370	118,9	30,1	-155,1	-384,972905	1,15 (1,10)
	Син	1,323	1,369	1,379	118,5	90	0	-384,971067	
H	Анти	1,330	1,372	1,377	116,5	30,1	-150,2	-384,084841	0,22
	Син	1,334	1,370	1,389	115,4	90	0	-384,085197	
4-F	Анти	1,325	1,378	1,371	118,7	32,1	-154,8	-484,242571	0,83
	Син	1,323	1,370	1,389	118,5	90	0	-484,241253	
4-Cl	Анти	1,324	1,372	1,375	118,5	29,6	-154,0	-844,597042	
4-Cl	Син	1,327	1,371	1,388	118,6	90	0	-844,595299	1,09
4-NH ₂	Анти	1,326	1,367	1,384	118,3	37,2	-157,8	-440,348311	0,50
	Син	1,328	1,368	1,394	118,5	90	0	-440,347523	
4-NO ₂	Анти	1,323	1,377	1,364	119,6	23,0	-151,4	-589,543788	2,09
	Син	1,326	1,374	1,379	119,6	90	0	-589,540451	
4-Ph*	Анти	1,324	1,370	1,377	118,9	29,6	-154,5	-616,050956	
2,6-Cl ₂	Син	1,322	1,381	1,367	117,6	90	0	-1304,211868	0,40 (0,11)
	Анти	1,324	1,372	1,369	119,1	90	180	-1304,212503	
2,6-Cl₂	Син							-1302,366836	2,16
	Анти							-1302,363391	
2-Cl	Анти	1,324	1,373	1,367	118,8	30,0	-152,8	-844,594016	1,38
	Син	1,324	1,373	1,376	118,7	109,8	180	-844,591821	
2-ВОП	Анти	1,325	1,376	1,365	120,0	0	180	-401,020392	
	Анти								
ВМЭ	Син	1,332	1,354		117,4		0	-232,512202	

Для основного изомера ВФЭ и его 4-замещенных наблюдается структура, в которой фенильная и винильная группы выходят из плоскости атомов С—О—С на углы, близкие по величине 25—30°, и имеют взаимную *анти*-ориентацию. Эти формы имеют все условия для реализации сопряжения. Длина связи С=C в этих молекулах, вычисленная методом DFT(B3LYP), составляет ~ 1,325 Å, что меньше, чем в винилметиловом эфире (ВМЭ — 1,332 Å), т.е. согласуется с представлениями о конкурирующем *p,π,p*-сопряжении. Вычисленные значения связей C_{vin}—О и C_{ph}—О лежат в областях 1,367—1,378 и 1,364—1,384 Å соответственно, и их небольшие изменения согласуются с представлением о донорном и акцепторном действиях заместителей в бензольном кольце. Связь C_{vin}—О, согласно расчетам, в ВФЭ на 0,15 Å длиннее, чем у метилвинилового эфира (1,355 Å). Угол С—О—С составляет 119±0,5°.

Второй стабильный изомер характеризуется ортогональной ориентацией групп С—О—С и винильной группы по отношению к бензольному кольцу. При этом расчеты как методом DFT(B3LYP), так и в приближении MP2 показали, что устойчивым является *цис*-расположение винильной группы и ароматического фрагмента — *син*-конформация. Разность полных энергий зависит от донорного или акцепторного действия заместителей в положении 4 и для ВФЭ в приближении DFT(B3LYP) и при учете энергии нулевых колебаний составляет 1,1 ккал/моль. Метод MP2 приводит к меньшему значению разницы между этими величинами. Это соответствует данным [19, 20]. Геометрия винилоксигруппы в *син*-конформации незначительно отличается от таковой для *анти*-формы и характеризуется, прежде всего, небольшим укорочением связи C_{vin}—О и удлинением связей C_{ph}—О и С=C, что согласуется с мнением [20] об увеличении степени *p,π*-сопряжения кислорода с винильной группой и об уменьшении — с ароматическим фрагментом. Изомерия 2-хлорфенилвинилового эфира имеет тот же характер, что и для 4-производного и отличается лишь увеличением значения ΔЕ между *син*- и *анти*-конформациями.

Иная ситуация имеет место в случае диортопроизводных. Ранее на основании анализа спектров КР [9], в которых обнаружено две полосы в области валентных колебаний ν(C=C), было высказано предположение о существовании этих соединений в виде двух поворотных изомеров. В работе [19] высказано мнение о наличии лишь одного изомера, появление второй линии связывалось с другими причинами. В данной работе расчеты показали наличие двух устойчивых ротамеров с ортогональной ориентацией группы С—О—С относительно бензольного кольца, при этом двойная связь имеет ориентацию к кольцу *цис* (*син*-конформация) или *транс* (*анти*-конформация). Более устойчивым является *син*-изомер. ΔЕ между этими конформациями, вычисленная методом DFT(B3LYP) с учетом энергии нулевых колебаний, составляет 0,11 ккал/моль.

Основными способами регистрации ротационной изомерии замещенных АВЭ и анализа сопряжения в этих молекулах являются методы спектроскопии КР и ИК поглощения. В связи с этим на основе метода DFT(B3LYP) были рассчитаны частоты и интенсивности для некоторых изучаемых молекул. В табл. 2 приведены экспериментальные и расчетные результаты для *анти*-изомера и выборочные для *син*-конформации молекулы ВФЭ. Предложено ориентировочное отнесение полос с учетом локальной симметрии фрагментов. Средний шкалирующий коэффициент для области 400—3250 см⁻¹ составляет 0,97, что позволило в большинстве случаев вполне надежно соотнести рассчитанные и экспериментальные значения.

По-видимому, перспективными для анализа *син*-изомера можно считать четыре полосы: с экспериментальными значениями 496, 949, 1214, 1626 см⁻¹ в ИК спектре поглощения и 1215, 1627 см⁻¹ в спектре КР.

Обращают на себя внимание низкие вычисленные значения частот торсионных колебаний винильной и фенильной групп, что позволяет предполагать почти полную заселенность их нижних колебательных состояний.

Следует также отметить высокую частоту ν_{ас} колебаний СН₂, что, по всей вероятности, является следствием *p,π*-сопряжения. В целом колебания бензольного кольца и винильной группы достаточно независимы, об этом свидетельствует довольно высокая аддитивность спектров дивинилового и дифенилового эфиров [9].

Экспериментальные и вычисленные параметры колебательных спектров ν (см^{-1}),
 A и I (от. ед.) син- и анти-изомера винилфенилового эфира

№	Эксперимент					Расчет						Ориентировочное отнесение полос поглощения анти-изомера, * — син-изомера
	ИК		КР			анти			син			
	ν	A	ν	I	ρ	ν	A	I	ν	A	I	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1					222	65	2,2	1,0	35		7	$\tau_s \text{ PhOCH}=\text{CH}_2$
2						90	0,8	5,9	115		6	$\tau_{as} \text{ PhOCH}=\text{CH}_2$
3			194	5		188	0,9	1,4	166			$\tau \text{ CH}=\text{CH}_2, \text{ PhO} \perp$
4			264	16ш		263	1,7	2,5	271			$\text{PhO} \perp$
5			389	40	dp	391	0,7	7,0	415			skelet
6						426	0,3	0,1	425			$\rho_{as} \text{ Ph}$
7	431	2				441	0,9	0,3	479			$\text{PhO} \parallel$
	496	пл							504	14		$\rho_s \text{ Ph} \perp^*$
			474	7								?
8	507	58	508	5		516	3,6	0,7				$\rho_s \text{ Ph} \perp$
9	595	8				611	2,1	2,9	632			skelet
10	614	9	615	10	dp	632	0,6	3,5	641			$\text{Ph}_{as} \parallel$
11	691	80				706	34	<0,1	708			$\text{CCC}_s \perp \text{ Ph}$
12	697	пл	710	6		718	9,5	1,2	709	40	7	$\tau \text{ CH}_2$
13	754	83	757	12	dp	769	47	4,5	775	13	8	$\delta_s \text{ Ph} \perp$
14	800	52	803	24	p	815	10	5,4	815	28		$\rho_{as} \text{ CH}_2, \delta \text{ COC}, \delta_{as} \text{ CCH Ph} \parallel$
15						833	0,5	2,0	840			$\delta_{as} \text{ CCH Ph} \perp$
									856	45		wag CH_2^*
16	853	68ш	854	3ш		880	51	9,5				wag CH_2
17	893	55				908	7,3	0,7	923			$\delta_s \text{ CCH Ph} \perp$
18						969	0,8	0,3				$\delta_{as} \text{ CCH Ph} \perp$
	949	пл							976	50		$\rho_{as} \text{ CH}_2,$ $\delta_s \text{ CCH Ph} \perp^*$
19						984	13	5,1	987	17		$\rho_{as} \text{ CH}_2, \delta \text{ C}_{\alpha}\text{H} \perp$
20	961	82	963	26	p	986	56	9,3	997			$\tau \text{ CH}_2, \delta \text{ C}_{\alpha}\text{H} \perp$
21						991	1,8	0,2	1024			$\delta_s \text{ CCH Ph}, \tau \text{ CH}_2$
22	1000	33	1002	156	p	1020	1,8	43	1024		43	$\nu_s \text{ CC Ph}$
23	1025	51	1024	60	p	1045	6,0	43	1042		6	$\nu_s \text{ CC Ph}$
24	1074	50	1075	5ш		1100	5,5	1,1	1093			$\nu_{as} \text{ CC Ph}$
25	1148	82				1174	47	6,5	1163	15	5	$\nu \text{ OC}_{\text{vin}},$ $\delta_{as} \text{ CCH Ph} \parallel$
26	1156	пл	1157	15	dp	1183	20	5,4				$\delta_{as} \text{ CCH Ph} \parallel,$ $\nu \text{ OC}_{\text{vin}}$
27	1168	82	1168	20	dp	1193	41	5,5	1188	21		$\delta_s \text{ CCH Ph} \parallel$
	1214	пл	1215	пл					1240	271	20	$\nu_{as} \text{ COC}^*$
28	1239	90ш			p	1260	394	31				$\nu \text{ OC}_{\text{Ph}}$
29	1291	7	1291	пл		1325	0,1	11	1318			$\nu_{as} \text{ CC Ph}$
30	1309	35	1309	37	dp	1341	27	48	1347			$\delta_s \text{ CH}_2 \delta_{as} \text{ C}_{\alpha}\text{H} \parallel$

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
31	1325	18	1321	пл		1357	2,8	7,1	1357	40	15	δ_{as} CCH Ph
32	1387	50	1387	5ш	<i>p</i>	1430	23	9,9	1433			CH ₂ , δ C _{α} H
33	1455	30				1492	1,7	1,1	1488			ν_{as} CC Ph
34	1492	92ш				1527	131	0,2	1526	63		ν_s CC Ph
35						1627	12	26	1630		9	ν_{as} CC Ph
36	1594	92ш	1592	42	<i>dp</i>	1635	129	25	1632	49	16	ν_s CC Ph
	1626	15	1626	7					1678	130	41	ν C=C, ν C—O, δ_s CH ₂ , δ C _{α} H *
37	1643	90	1643	80	<i>p</i>	1701	142	126				ν C=C, ν C—O, δ_s CH ₂ , δ C _{α} H*
38	3032	пл	3034	35	<i>p</i>	3151	7,1	20	3164		80	ν_s CH ₂ , ν_{as} C _{α} H
39	3042	33	3040	пл		3164	1,1	128	3165		43	ν_s CH ₂ , C _{α} H, ν_s CH Ph
40						3165	1,6	44	3173	8	113	ν_s CH ₂ , C _{α} H, ν_s CH Ph
41	3065	31	3066	70ш		3173	8,5	115	3185	18	56	ν_{as} CH Ph
42	3075	пл	3070	пл		3186	20	59	3192	7	8	ν_s CH Ph
43	3092	15				3192	8,2	5,1	3193	10	164	ν_{as} CH Ph
44						3195	1,2	335	3195		312	ν_s CH Ph
45	3119	10	3120	8	<i>p</i>	3253	13,1	80	3252	6	51	ν_{as} CH ₂
			3181	1								—

Рассмотрение полученных результатов позволяет заключить, что наиболее удобными для изучения изомерии ВФЭ являются полосы ν (C=C) изомеров. Исходя из рассчитанных и экспериментальных значений I в спектрах КР и предполагая, что в *син*-изомере величина I имеет значение 40 отн. ед./моль, характерное для алкилвиниловых эфиров [12], можно рассчитать, что содержание *син*-формы в жидкой фазе ВФЭ составляет ~ 4 %. Разница свободных энергий изомеров ΔG^0 при этом должна равняться ~ 1,7 ккал/моль.

Существенный интерес при анализе внутримолекулярных электронных межфрагментных взаимодействий, с нашей точки зрения, представляет рассмотрение I (C=C) в ряду 4- и 2,4,6-замещенных арилвиниловых эфиров. В табл. 3 представлены экспериментальные, полученные ранее [9, 10] результаты, а также для некоторых молекул рассчитанные значения этих величин. Кроме того, приведены данные для 2-Cl-ABЭ, 2,4,5-Cl₃-ABЭ, винилметилового эфира (ВМЭ), а также для 2-винилоксипиридина (2-ВОП) и ряда азотсодержащих соединений с системами *p,π,p*-сопряжения.

Были измерены и рассчитаны I (C=C) полос валентных колебаний двойной связи. Вычисленные значения частот ее колебаний составляют ~ 1700 см⁻¹ для *анти*-форм 4-X-ABЭ и около 1680 см⁻¹ в случае *син*-изомеров. Согласно расчетам, это колебание в молекулах замещенных ABЭ локализовано на атомах винилокси группы, преимущественно на двойной связи. Это позволяет рассматривать изменения I (C=C) в ряду замещенных ABЭ как следствие влияния деформации молекул при колебании ν (C=C) на поляризуемость изучаемых молекул. Согласно теории

$$I\nu = k(\partial\alpha/\partial Q)Q\nu,$$

и, если поляризуемость α неаддитивна, то величина $I\nu$ должна возрастать при увеличении α , обусловленном изменениями удаленных фрагментов молекулы. С другой стороны, значительное увеличение значения $I\nu$, особенно многократное, дает серьезное основание говорить о неадди-

Т а б л и ц а 3

Рассчитанные и экспериментальные значения интенсивностей полос КР и ИК поглощения валентных колебаний двойной связи для анти-изомеров молекул замещенных арилвиниловых эфиров и ряда соединений сходного строения, $\nu(\text{см}^{-1})$, A и I (от. ед.)

Соединение, X	$\nu(\text{C}=\text{C})$		$A(\text{C}=\text{C})$		$I(\text{C}=\text{C})$		УФ поглощение	
	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.	$\lambda_1(\text{нм})$	$\lambda_2(\text{нм})$
2-($\text{CH}_2=\text{CHO}$) $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2$		1700		76	345	176		
$\text{CH}_3\text{OCH}=\text{CH}_2$	1618, 1638, 1652	1673 1700	5,15	179	41	42	196	
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCH}=\text{CH}_2$						100		
1-Винилимидазол	1648	1704	3,20	128	195	168	219(3400)	196(1400)
1-Винилтриазол	1646				500		225(4800)	194(2000)
1-Винилиндол	1641	1693	6,50	251	510	312	284(2000)	256(600) 231(9700)
1-Винилбензимидазол	1647				335		278(1200)	246(900) 226(100)
1-Винилкарбазол					345			
$\text{X}_n\text{C}_6\text{H}_{5n}\text{OCH}=\text{CH}_2$	1642	1701	3,51	147	89	126	270(1240)	226(14500)
4- CH_3	1641				87	57	277(1270)	
4- C_6H_5		1700			270	274	256(20400)	
4- CH_3O	1640		4,64		100		286(2520)	
4- $\text{CH}_2=\text{CHO}$	1643		2,4,38		2·112		283(2100)	234(20300)
4-F	1641	1701			81		276(1820)	
4-Cl	1642	1701	3,91	55	89	155	280(1235)	
4-Br	1643		3,82		128		280(1110)	
4-I	1643		4,13		136			
4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1639		5,27					
4- NO_2	1648	1704	2,74	99	220	244	292(1340)	222(750)
2-Cl					75		274(1110)	
2,4,6- $(\text{CH}_3)_3$							272(700)	
2,4,5- Cl_3					85	112	290(2300)	
2,4,6- Cl_3					44	48	279(650)	

тивности поляризуемости молекулы, при этом вероятным является утверждение, что в ненасыщенных и ароматических соединениях это обусловлено π -электронной составляющей поляризуемости. Полученное на основе формулы Крамерса—Гейзенберга полуклассическое уравнение Шорыгина [41] представляет зависимость $(\partial\alpha/\partial Q)$ как функцию характеристик синглетных электронных переходов, разностей частот этих переходов и частоты линии, возбуждающей спектр КР. Естественно, что наиболее длинноволновые полосы, обусловленные возбуждением π -системы молекул, в большой степени определяют значения интенсивностей полос КР, связанных с колебаниями ненасыщенных и ароматических фрагментов. В работе [42] мы, используя уравнение Шорыгина, в π -электронном приближении провели расчеты значений $I(\text{C}=\text{C})$ для большого ряда виниловых эфиров, сульфидов и N-винилазолов. Электронную структуру молекул вычисляли полуэмпирическим методом ППП. Понижение частоты колебания $\nu(\text{C}=\text{C})$ обусловлено, вероятно, увеличением длины связи $\text{C}=\text{C}$ на 2 пм. Вычисленные результаты симбатны экспериментальным. Значения $I(\text{C}=\text{C})$, как и предполагалось, определяются преимущественно свойствами длинноволновых π -электронных переходов. Однако переход с полосой в об-

ласти 250—270 нм, соответствующий "возмущенному" бензольному переходу $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$, сохраняет, в определенной степени, его симметрию с осью, проходящей через атомы C_1 , C_4 и O , и не влияет существенно на величины $I(C=C)$. Наибольшую роль играет второй бензольный переход, а для АВЭ с заместителями 4- NO_2 и 4- C_6H_5 переходы, обусловленные наличием этих групп. Единственным исключением, вероятно, является 2-ВОП, для которого локальная симметрия цикла полностью изменена. Этим, в частности, может определяться увеличение значения $I(C=C)$ до 345 отн. ед. Определенную роль может играть также плоская структура 2-ВОП [18].

Таким образом, для соединений, представленных в табл. 3, можно отметить ряд результатов. Величина $I(C=C)$ для ВФЭ более чем в 2 раза превышает значение этого параметра для винилэтилового эфира. В ряду 4-галогензамещенных АВЭ $I(C=C)$ изменяется в 1,7 раза, возрастая от фтора к иоду. Наибольшие значения этой величины получены в случае заместителей 4- NO_2 и 4- C_6H_5 , а также для 2-ВОП. Высокие значения $I(C=C)$ и аналогичные закономерности можно видеть и для соединений, включающих в себя фрагмент $N-CH=CH_2$. В молекуле N -винилкарбозола винильная группа выходит из плоскости колец, этим можно объяснить пониженную в этом случае величину $I(C=C)$. Эти результаты, свидетельствующие о p, π, p -сопряжении в системе бензольное кольцо—атом кислорода—винильная группа, согласуются с данными для 2,6- и 2,4,6-замещенных АВЭ. В их молекулах винилокси группа ортогональна плоскости ароматического цикла и, соответственно, для этих соединений величины $I(C=C)$ меньше и близки к значениям для этилвинилового эфира.

Изменения вычисленных и экспериментальных значений удовлетворительно согласуются. Это нельзя было считать очевидным, поскольку экспериментальные величины получены при возбуждении спектра КР линией ртути 4358 Å, а вычисленные найдены на основе расчета поляризуемостей в статическом поле. Можно заключить, что резонансные эффекты не оказывают в условиях эксперимента существенного влияния на величины $I(C=C)$.

Таким образом, расчетные и экспериментальные данные позволяют предполагать, что замещенные АВЭ в жидкой и газообразных фазах существуют в виде двух ротамеров. Более устойчивый имеет структуру с поворотами бензольного кольца и винильной группы относительно плоскости $C-O-C$ на углы, близкие к 30°. Во втором изомере винилокси группа ортогональна плоскости ароматического цикла и имеет по отношению к нему *син*-ориентацию. 2,6 и 2,4,6-замещенные АВЭ также имеют два поворотных изомера с *син*- и *анти*-ориентацией винильной группы относительно бензольного кольца. Согласно расчетам *син*-форма более устойчива.

Расчет колебательных спектров изомеров АВЭ показал, что наиболее конформационно-чувствительными являются валентные колебания $\nu(C=C)$.

Рассчитанное значение $I(C=C)$ для ФВЭ имеет значение, более чем в 2 раза превышающее аналогичную величину для винилметилового эфира. Вычисленные и экспериментальные значения $I(C=C)$ согласуются с гипотезой о наличии единой сопряженной π -системы в молекулах замещенных АВЭ, в которой мостиковый атом кислорода обеспечивает π, p, π -взаимодействие.

В расчетах использованы величины α , вычисленные в статическом приближении, поэтому согласие между расчетными и измеренными величинами $I(C=C)$ позволяет предположить, что экспериментальные значения не зависят существенно от резонансных эффектов, обусловленных относительной близостью длинноволновой полосы поглощения в УФ спектрах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Twedie V.L., Barron V.O. // J. Org. Chem. – 1960. – 25, N 11. – P. 2023 – 2026.
2. Шорыгин П.П., Шкурина Т.Н., Шостаковский М.Ф., Грачева Е.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1961. – № 6. – С. 1011 – 1015.
3. Jaffe H., Orchin M. Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy. – N. Y.: Wiley, 1962.
4. Шорыгин П.П. // Успехи химии. – 1971. – 40, № 4. – С. 694 – 739.
5. Fueno T., Kajimoto O., Jzawa K., Masago M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1973. – 46, N 5. – P. 1418 – 1421.
6. Katritzky A.R., Topsom R.D. // Chem. Rev. – 1977. – 77, N 5. – P. 3341 – 3347.
7. Высоцкий Ю.Б., Прокопьева Т.М., Литвиненко Л.М. и др. // Докл. АН СССР. – 1977. – 234, № 4. – С. 854 – 857.
8. Литвиненко И.Г., Швед Е.Н., Попова Р.С. и др. // Там же. – 1981. – 258, № 2. – С. 359 – 362.

9. Фролов Ю.Л., Филиппова А.Х., Калабина А.В. // Журн. структур. химии. – 1962. – **3**, № 6. – С. 676 – 679.
10. Фролов Ю.Л., Калабина А.В., Филиппова А.Х. // Там же. – 1965. – **6**, № 3. – С. 397 – 401.
11. Фролов Ю.Л. // Изв. вузов. Физика. – 1965. – № 3. – С. 177 – 179.
12. Фролов Ю.Л. // Журн. структур. химии. – 1966. – **7**, № 3. – С. 417 – 427.
13. Курс теоретических основ органической химии / Темникова Т.И. – Л.: ГНТИ, 1962.
14. Максютин В.К., Фролов Ю.Л., Калабина А.В., Шевелева В.А. // Журн. физ. химии. – 1964. – **38**, № 11. – С. 2604 – 2607.
15. Радиоспектроскопические и квантово-химические методы в структурных исследованиях / М.Ф. Шостаковский, Ю.Л. Фролов, Г.Г. Скворцова, Г.Р. Контарев. – М.: Наука, 1967.
16. Donlay R.H., Garnier F. // J. Phys. Chem. – 1974. – **78**, N 4. – P. 440 – 443.
17. Юфит Д.С., Яновский А.И., Фролов Ю.Л., Стручков Ю.Т. // Кристаллография. – 1983. – **28**, № 1. – С. 84 – 86.
18. Afonin V.A., Vashchenko A.V., Takagj T. et al. // Canad. J. Chem. – 1999. – **77**. – P. 416 – 424.
19. Ремизов А.Б., Маннафов Т.Г. // Журн. прикл. спектроскоп. – 1977. – **26**. – Деп. ВИНТИ. – С. 157 – 177.
20. Розова Т.И., Ратовский Г.В., Чувашев Д.Д., Калабина А.В. // Журн. общ. химии. – 1982. – **526**, № 7. – С. 1520 – 1530.
21. Ратовский Г.В., Шиверновская О.А., Бурлакова О.В. и др. // Там же. – 1989. – **59**, № 3. – С. 670 – 678.
22. Schepplingen W., Dorrestijn E., Arends I. et al. // J. Phys. Chem. – 1997. – **101**, N 30. – P. 5404 – 5411.
23. Dearden J.C., Forbes W.F. // Canad. J. Chem. – 1959. – **37**, N 8. – P. 1305 – 1314.
24. Ritschl F. // Z. Chem. – 1978. – **18**, N 11. – S. 411 – 413.
25. Mölder U., Pikver R., Koppel I.I. et al. // J. Mol. Struct. – 2002. – **579**. – P. 205 – 290.
26. Трофимов Б.А., Калабин Г.А., Бжезовский В.Н. // Реакц. способ. орган. соед. – 1974. – **11**, № 2. – С. 365 – 379.
27. Калабин Г.А., Зачеславская Р.Х., Раппопорт Л.Я. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1975. – № 3. – С. 576 – 581.
28. Калабин Г.А., Кушнарев Д.Ф. // Докл. АН СССР. – 1980. – **254**. – С. 1425 – 1429.
29. Кривдин Л.Б., Щербаков В.В., Глухих Н.Г. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1987. – № 1. – С. 97.
30. Reynolds W.F., McClelland R.A. // Canad. J. Chem. – 1977. – **55**, N 3. – P. 536 – 540.
31. Зачеславская Р.Х., Раппопорт Л.Я., Петров Г.Н., Трофимов Б.А. // Реакц. способн. орган. соед. – 1978. – **15**, № 2/54. – С. – 163 – 176.
32. Зачеславская Р.Х., Раппопорт Л.Я., Петров Г.Н., Трофимов Б.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1980. – № 6. – С. 1271 – 1274.
33. Трофимов Б.А., Недоля Н.А., Лебедева Н.Д. и др. // Там же. – 1981. – № 4. – С. 751 – 753.
34. Bauld N.L., Aplin J.T., Yueh W. et al. // J. Phys. Org. Chem. – 1998. – **11**. – P. 15 – 24.
35. Kim W.K., Sohn C.K., Lim S.H. et al. // Bull. Kor. Chem. Soc. – 1999. – **20**, N 10. – P. 1177 – 1180.
36. Kajimoto O., Kobayashi M., Fueno T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1973. – **46**, N 5. – P. 1422 – 1425.
37. Kajimoto O., Kobayashi M., Fueno T. // Ibid. – P. 1425 – 1428.
38. Kajimoto O., Kobayashi M., Fueno T. // Ibid. – N 8. – P. 2316 – 2320.
39. Brand R.R.M., Hallensleben M.L., Schenke H.K., Schmid E.D. // Z. Naturforsch. – 1978. – **B33**. – S. 197 – 199.
40. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. // Gaussian-03, Revision B.03, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
41. Брандмюллер И., Мозер Г. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света. – М.: Мир, 1964.
42. Фролов Ю.Л., Лурье Ф.С., Сурушкин А.Н. // Тез. докл. совещ. по спектроскопии КР. – Красноярск, 1983. – С. 115 – 116.