

ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ ИЗОМЕРЫ, ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И ИК СПЕКТРЫ ГОМОЛОГОВ *o*-ВИНИЛФЕНОЛА

В. П. Глазунов*, Д. В. Бердышев, Н. Н. Баланева,
О. С. Радченко, В. Л. Новиков

УДК 530.145;543.422.4;547.566

Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г. Б. Елякова
Дальневосточного отделения Российской АН,
690022, Владивосток, просп. 100 лет Владивостоку, 159, Россия; e-mail: glazunov@piboc.dvo.ru

(Поступила 22 июня 2017)

Изучены полосы поглощения валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ в ИК спектрах растворов пяти гомологов *o*-винилфенола (*o*-ВФ) в слабополярных растворителях — CCl_4 и *n*-гексане. В растворах *o*-ВФ и его метилзамещенных в *n*-гексане обнаружено присутствие нескольких ротамеров со свободной OH-группой. Согласно расчетам методом B3LYP/cc-pVTZ, в газе и в среде циклогексана доля ротамеров в гомологах *o*-ВФ с внутримолекулярной водородной связью (ВМВС) $\text{O}-\text{H}\dots\pi$ изменяется от 22 до 97 %. Теоретически оцененные эффективные энтальпии $-\Delta H$ их ВМВС изменяются в интервале 0.20—2.24 ккал/моль.

Ключевые слова: *o*-винил-, *o*-пропенил- и *o*-бутенилфенолы; инфракрасный спектр; валентные колебания $\text{O}-\text{H}$ -связи; функционал плотности; ротамер; внутримолекулярная водородная связь; энтальпия.

The $\nu(\text{OH})$ stretching mode bands in IR spectra of the solutions of five *o*-vinylphenol homologues (*o*-VPh) in CCl_4 and *n*-hexane low polarity solvents were studied. Several rotamers with a free OH group were found in the solution of *o*-VPh and its methyl substituted in *n*-hexane. According to the calculations by the B3LYP/cc-pVTZ method, the proportion of rotamers in *o*-VPh homologues with intramolecular hydrogen bond $\text{O}-\text{H}\dots\pi$ (IHB) varies from 22 to 97% in the gas and in the cyclohexane medium. Theoretical values of the effective enthalpy $-\Delta H$ of its IHB vary in the range 0.20—2.24 kcal/mol.

Keywords: *o*-vinyl-, *o*-propenyl-, and *o*-butenylphenols; infrared spectrum; $\nu(\text{OH})$ stretching mode bands; density functional; rotamer; intramolecular hydrogen bond; enthalpy.

Введение. Изучение влияния конформационной подвижности структурно нежестких молекул на их спектральные характеристики — одна из актуальных задач современной спектроскопии. В случаях, когда в молекуле присутствуют заместители, которые могут совершать движения с большой амплитудой, в частности вращения относительно химических связей, интерпретация экспериментальных ИК и ЯМР спектров становится нетривиальной задачей. Она еще более усложняется, если эти движения динамически связаны друг с другом, а также с другими колебаниями молекулы.

Наглядным примером задач такого рода является изучение внутримолекулярной водородной связи (ВМВС) $\text{OH}\dots\pi$ -типа. Впервые экспериментальная регистрация ВМВС “неклассического” типа $\text{O}-\text{H}\dots\pi$ была сделана методом ИК спектроскопии на примере *o*-фенилфенола [1]. В [2, 3] показано, что подобная ВМВС существует в *o*-пропенилфенолах и *o*-аллилфеноле и частота максимума полосы поглощения (ПП) валентного колебания OH-группы ($\nu(\text{OH})$) зависит от типа заместителя в винильной группе. Для девяти *o*-винилфенолов (*o*-ВФ), имеющих различным образом замещенные виниль-

ROTATIONAL ISOMERS, INTRAMOLECULAR HYDROGEN BOND, AND IR SPECTRA OF *o*-VINYLPHENOL HOMOLOGUES

V. P. Glazunov*, D. V. Berdyshev, N. N. Balaneva, O. S. Radchenko, V. L. Novikov (G. B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, Far-Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 159 Prosp. 100 Let Vladivostoku, Vladivostok, 690022, Russia, e-mail: glazunov@piboc.dvo.ru)

ные группы, методом ИК спектроскопии в растворах в CCl_4 изучено влияние этих заместителей на ПП валентного колебания ОН-группы [4, 5]. Энтальпия ВМВС в случае незамещенного *o*-ВФ не определялась, но для *o*-изопропенилфенола получено $-\Delta H = 0.76 \pm 0.11$ ккал/моль [6]. Интересно, что в случае *o*-транс-пропенилфенола получена отрицательная величина -0.60 ккал/моль [3].

В настоящее время понятно, что, несмотря на относительно простое строение *o*-ВФ, без подробного конформационного анализа, включая построение поверхности потенциальной энергии (ППЭ), невозможно правильно интерпретировать их спектральные проявления. Только рассмотрение всего многообразия возможных вращательных изомеров (ротамеров) в совокупности со взаимосвязанным вращением винильного фрагмента и гидроксильной группы позволяет объяснить наблюдаемую картину ПП $\nu(\text{OH})$ в ИК спектрах растворов этих соединений в инертных растворителях.

Недавно был выполнен конформационный анализ структурно нежесткой молекулы *o*-ВФ **1** [7]. Анализ ППЭ *o*-ВФ, построенной методом B3LYP/6-311G(d), показал, что его молекула в газовой фазе и в растворе в CCl_4 существует в виде смеси ротамеров **1A**, **1B**, **1C** и **1D**, получающихся в результате внутреннего вращения гидроксильной и винильной групп (схема 1), и трех оптических изомеров **1A'**, **1B'** и **1C'** этих ротамеров.

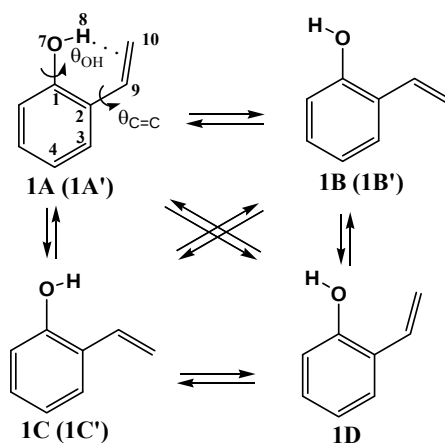
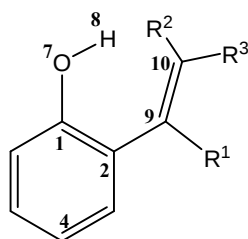


Схема 1

В отличие от представлений классической стереохимии в данном случае за оптические приняты изомеры, все структурные (за исключением знака двугранных углов), физико-химические (кроме спектров кругового дихроизма) и термодинамические характеристики которых идентичны. Из семи возможных состояний только в ротамерах **1A** и **1A'** реализуется слабая ВМВС между ОН-группой и π -электронами винильного заместителя.

Цель настоящей работы — изучение ПП $\nu(\text{OH})$ в ИК спектрах растворов метилзамещенных по винильной группе *o*-ВФ **2—6** в малополярных растворителях (*n*-гексане и CCl_4) и оценка прочности ВМВС О—Н... π в соединениях **2—7** с применением квантово-химических расчетов. Ранее ИК спектры *o*-ВФ **2—7** в растворах в малополярном растворителе *n*-гексане не изучались. Для этого осуществлен синтез *o*-ВФ **2—6**, которые полностью охарактеризованы с помощью современных физико-химических методов:



- 1**: $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$; **2**: $R^1 = \text{C}(11)\text{H}_3$, $R^2 = R^3 = \text{H}$; **3(цис)**: $R^1 = R^3 = \text{H}$, $R^2 = \text{C}(11)\text{H}_3$;
4(транс): $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{C}(11)\text{H}_3$; **5(цис)**: $R^1 = \text{C}(11)\text{H}_3$, $R^2 = \text{C}(12)\text{H}_3$, $R^3 = \text{H}$;
6(транс): $R^1 = \text{C}(11)\text{H}_3$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{C}(12)\text{H}_3$; **7**: $R^1 = \text{H}$, $R^2 = R^3 = \text{CH}_3$

Изучение ПП $\nu(\text{OH})$ в ИК спектрах соединений **1—6** имеет не только теоретическое, но и прикладное значение. Среди природных соединений, продуцируемых животными (губками и асцидиями) [8—10] и микроорганизмами (грибами различных видов) [11—14], нередко встречаются вторичные метаболиты с *o*-ВФ-фрагментами в структуре и, следовательно, понимание спектральных особенностей различных *o*-ВФ, связанных с наличием указанного фрагмента, поможет правильно интерпретировать их колебательные спектры.

Эксперимент. Температура плавления определена на столике Boetius и не корректировалась. ИК спектры зарегистрированы на фурье-спектрометре Bruker Equinox 55 с разрешением 2 см^{-1} в растворах в малополярных растворителях *n*-гексане ($\epsilon = 1.89$) и CCl_4 ($\epsilon = 2.23$). В экспериментах по разбавлению растворов соединений **2—6** в *n*-гексане и CCl_4 в области концентраций $0.090\text{—}0.004$ моль/л использованы кюветы из CaF_2 с толщиной слоя $0.6\text{—}2.6$ мм. Спектры зарегистрированы при концентрациях растворов $4.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л в кюветах с толщиной слоя 2.6 мм. Измерение частот и площадей ПП $\nu(\text{OH})$, а также разложение перекрывающихся полос на индивидуальные компоненты в ИК спектрах *o*-ВФ **2—6** проведены с использованием пакета программ OPUS/IR версия 4.0. При разложении контура полос варьировались как спектральные характеристики (частота, интенсивность, полуширина), так и форма полосы (лоренцева, гауссова). Воспроизводимость измерения частот не хуже 0.5 см^{-1} .

Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance DRX 500 (500.13 МГц для ^1H и 125.75 МГц для ^{13}C) в растворах в CDCl_3 с внутренним стандартом Me_4Si . Поскольку ни в одной из работ [15—18], где приведены спектральные характеристики гомологов *o*-ВФ, не дано отнесения сигналов ядер ^1H и ^{13}C , нами сделано полное отнесение резонансов ядер ^1H и ^{13}C в соответствующих спектрах *o*-ВФ. Для однозначного отнесения сигналов использованы различные методики одномерной и двумерной спектроскопии ^1H и ^{13}C ЯМР (DEPT-135, COSY-45, HSQC и HMBSC). Синтез *o*-ВФ **1** из *транс-о*-гидроксикоричной кислоты в соответствии с методикой [15] и его спектральные характеристики приведены в [19]. Для синтеза известных *o*-ВФ **2—6** использованы методики, отличающиеся от описанных ранее.

2-(Проп-1-ен-2-ил)фенол 2. Бесцветная подвижная жидкость, $T_{\text{кип}} = 83\text{—}84^\circ\text{C}$ (9 Торр), $[n]_{\text{D}}^{20} 1.5459$ ([4]: $T_{\text{кип}} = 92\text{—}93^\circ\text{C}$ (16 Торр), $[n]_{\text{D}}^{20} 1.5463$; [17]: $T_{\text{кип}} = 50\text{—}52^\circ\text{C}$ (0.7 Торр); [18]: $T_{\text{кип}} = 122\text{—}123^\circ\text{C}$ (16 Торр)). ИК спектр (CCl_4 , $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1}): 3608 ср. , 3529 с. ($\nu(\text{OH})$), 3082 ($\nu_{\text{асим}}(\text{C}(10)\text{H}_2)$), 3068 пл. ср. , 3037 ср. ($\nu(\text{CH})_{\text{кольца}}$), 3006 сл. ($\nu_{\text{сим}}(\text{C}(10)\text{H}_2)$), 2974 ср. , 2949 ср. , 2918 ср. ($\nu_{\text{асим}}(\text{CH}_3)$), 2853 сл. ($\nu_{\text{сим}}(\text{CH}_3)$), 1631 ср. ($\nu(\text{C}(9)=\text{C}(10))$), 1613 сл. , 1577 ср. ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{кольца}}$, $\delta(\text{CH})_{\text{кольца}}$, $\delta(\text{OH})$), 1488 с. ($\delta(\text{CH})_{\text{кольца}}$, $\nu(\text{C}(2)-\text{C}(9)$), $\delta(\text{OH})$), 1190 с. ($\delta(\text{OH})$, $\delta(\text{CH})_{\text{кольца}}$). Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д.; J , Гц): 2.12 (м, 3H, Me; $J_{\text{Me, H-цис}} = 1.6$, $J_{\text{Me, H-транс}} = 0.6$); 5.15 (м, 1H, H(10); $J_{\text{H, Me}} = 0.6$, $J_{\text{гем}} = 1.1$); 5.41 (м, 1H, H(10); $J_{\text{H, Me}} = 1.6$, $J_{\text{гем}} = 1.1$); 5.65 (уш.с, 1H, OH); 6.89 (тд, 1H, H(4); $J = 8.0$, $J = 1.1$); 6.93 (дд, 1H, H(6); $J = 8.2$, $J = 1.1$); 7.14 (дд, 1H, H(3); $J = 8.0$, $J = 1.1$); 7.16 (тд, 1H, H(5); $J = 8.1$, $J = 1.1$). Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д.): 24.3 (C(11)); 115.5 (C(6)); 115.8 (C(10)); 120.2 (C(4)); 127.8 (C(3)); 128.6 (C(5)); 128.9 (C(9)); 142.1 (C(2)); 151.9 (C(1)).

Цис-2-(проп-1-ен-1-ил)фенол 3. Прозрачное подвижное масло, $[n]_{\text{D}}^{20} 1.5626$. ИК спектр (CCl_4 , $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1}): 3609 ср. , 3586 ср. , 3547 ср. ($\nu(\text{OH})$), 3084 сл. , 3065 сл. , 3020 ср. ($\nu(\text{CH})_{\text{кольца}}$), 2979 сл. ($\nu_{\text{асим}}(\text{C}(9)\text{H}$, $\text{C}(10)\text{H})$), 2941 ср. ($\nu_{\text{сим}}(\text{C}(9)\text{H}$, $\text{C}(10)\text{H})$), 2916 ср. ($\nu_{\text{асим}}(\text{CH}_3)$), 2858 сл. ($\nu_{\text{сим}}(\text{CH}_3)$), 1644 о.сл. ($\nu(\text{C}(9)=\text{C}(10)$, $\delta(\text{C}(9)\text{H})$, $\delta(\text{C}(10)\text{H})$), 1610 сл. , 1578 с. ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{кольца}}$, $\delta(\text{OH})$), 1486 с. ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{кольца}}$, $\nu(\text{C}(2)-\text{C}(9))$, $\delta(\text{OH})$), 1203 с. ($\delta(\text{OH})$, $\delta(\text{C}(10)\text{H})$, $\nu(\text{C}(2)-\text{C}(9))$). Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д.; J , Гц): 1.73 (дд, 3H, Me; $J = 7.0$, $J = 1.7$); 4.98 (уш.с, 1H, OH); 6.03 (дк, 1H, H(10); $J = 7.0$, $J = 11.3$); 6.40 (дк, 1H, H(9); $J = 11.3$, $J = 1.7$); 6.90 (дд, 1H, H(6); $J = 7.8$, $J = 1.7$); 6.90 (дт, 1H, H(4); $J = 7.8$, $J = 1.7$); 7.11 (дд, 1H, H(3); $J = 7.8$, $J = 1.7$); 7.18 (дт, 1H, H(5); $J = 7.8$, $J = 1.7$). Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д.): 14.5 (C(11)); 115.1 (C(6)); 120.2 (C(4)); 123.4 (C(2)); 124.1 (C(9)); 128.6 (C(5)); 129.7 (C(3)); 131.2 (C(10)); 152.6 (C(1)).

Транс-2-(проп-1-ен-1-ил)фенол 4. Тонкие пластинки, $T_{\text{пл}} = 36^\circ\text{C}$ ($T_{\text{кип}} = 36^\circ\text{C}$ [17, 18]). ИК спектр (CCl_4 , $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1}): 3611 с. , 3552 ср. ($\nu(\text{OH})$), 3067 сл. , 3033 ср. ($\nu(\text{CH})_{\text{кольца}}$), 2965 ср. ($\nu_{\text{сим}}(\text{C}(9)\text{H}$, $\text{C}(10)\text{H})$), 2935 ср. ($\nu_{\text{асим}}(\text{C}(9)\text{H}$, $\text{C}(10)\text{H})$), 2915 ср. ($\nu(\text{C}(10)\text{H}$, $\text{CH}_3)$), 2880 сл. ($\nu_{\text{асим}}(\text{CH}_3)$), 2856 сл. ($\nu_{\text{сим}}(\text{CH}_3)$), 1656 о.сл. ($\nu(\text{C}(9)=\text{C}(10)$, $\delta(\text{C}(9)\text{H})$, $\delta(\text{C}(10)\text{H})$), 1607 ср. , 1579 ср. ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{кольца}}$, $\delta(\text{OH})$), 1497 с. ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{кольца}}$, $\nu(\text{C}(2)-\text{C}(9))$, 1252 с. ($\delta(\text{OH})$, $\delta(\text{C}(9)\text{H})$, $\delta(\text{C}(10)\text{H})$), 1171 с. ($\delta(\text{OH})$, $\delta(\text{CH})_{\text{кольца}}$). Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д.; J , Гц): 1.91 (дд, 3H, Me; $J = 6.6$, $J = 1.8$); 4.87 (уш.с, 1H, OH); 6.20 (дк, 1H, H(10); $J = 15.9$, $J = 6.6$); 6.57 (дк, 1H, H(9); $J = 15.9$, $J = 1.8$); 6.78 (дд, 1H, H(6); $J = 7.8$, $J = 1.1$); 6.88 (дт, 1H, H(4); $J = 7.7$, $J = 1.1$); 7.09 (тд, 1H, H(5); $J = 7.8$, $J = 1.7$); 7.28 (дд, 1H, H(3); $J = 7.7$, $J = 1.7$). Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д.): 18.9 (C(11)); 115.6 (C(6)); 120.9 (C(4)); 125.1 (C(2)); 125.3 (C(9)); 127.5 (C(3)); 128.0 (C(5)); 128.4 (C(10)); 152.4 (C(1)).

Цис-2-(бут-2-ен-2-ил)фенол 5. Подвижное прозрачное масло. ИК спектр (CCl_4 , $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1}): 3609 сл., 3530 ср. ($\nu(\text{OH})$), 3085 оч.сл., 3067 сл., 3032 сл. ($\nu(\text{CH})_{\text{кольца}}$), 2973 ср. ($\nu(\text{C}(10)\text{H}$, $\text{C}(12)\text{H}_3$)), 2938 ср. ($\nu(\text{C}(10)\text{H}$, $\text{C}(11)\text{H}_3$)), 2917 ср. ($\nu_{\text{асим}}(\text{C}(11)\text{H}_3)$), 2880 сл. ($\nu_{\text{асим}}(\text{C}(12)\text{H}_3)$), 2856 с. ($\nu_{\text{сим}}(\text{C}(11)\text{H}_3$, $\text{C}(12)\text{H}_3)$), 1656 оч.сл. ($\nu(\text{C}(9)=\text{C}(10)$, $\delta(\text{C}(10)\text{H})$), 1603 ср., 1577 ср. ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{кольца}}$, $\delta(\text{CH})_{\text{кольца}}$, $\delta(\text{OH})$), 1487 с. ($\delta(\text{CH})_{\text{кольца}}$, $\delta(\text{OH})$), 1227 с. ($\delta(\text{OH})$, $\delta(\text{C}(10)\text{H})$), 1183 с. ($\delta(\text{OH})$, $\delta(\text{CH})_{\text{кольца}}$). Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д.; J , Гц): 1.50 (дк, 3H, $\text{C}(12)\text{Me}$; $J = 6.9$, $J = 1.6$); 1.99 (м, 3H, $\text{C}(11)\text{Me}$; $J = 1.4$, $J = 1.6$); 5.16 (уш.с, 1H, OH); 5.81 (кк, 1H, H(10); $J = 6.9$, $J = 1.4$); 6.91 (тд, 1H, H(4); $J = 7.7$, $J = 1.1$); 6.93 (дд, 1H, H(6); $J = 7.8$, $J = 1.1$); 7.04 (дд, 1H, H(3); $J = 7.7$, $J = 1.7$); 7.18 (тд, 1H, H(5); $J = 7.7$, $J = 1.7$). Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д.): 14.7 ($\text{C}(11)$); 25.1 ($\text{C}(12)$); 114.8 ($\text{C}(6)$); 120.4 ($\text{C}(4)$); 125.6 ($\text{C}(10)$); 127.4 ($\text{C}(2)$); 128.4 ($\text{C}(5)$); 128.5 ($\text{C}(3)$); 132.2 ($\text{C}(9)$); 151.5 ($\text{C}(1)$).

Транс-(бут-2-ен-2-ил)фенол 6. Малоподвижное прозрачное масло. ИК спектр (CCl_4 , $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1}): 3608 сл., 3527 ср. ($\nu(\text{OH})$), 3083 сл., 3065 сл. ($\nu(\text{CH})_{\text{кольца}}$), 3036 сл. ($\nu(\text{C}(10)\text{H}$, $\text{C}(11)\text{H}_3$, $\text{C}(12)\text{H}_3$)), 2978 ср. ($\nu(\text{C}(10)\text{H}$, $\text{C}(11)\text{H}_3$, $\text{C}(12)\text{H}_3$)), 2938 ср. ($\nu(\text{C}(11)\text{H}_3)$), 2922 ср. ($\nu(\text{C}(12)\text{H}_3)$), 2880 сл. ($\nu(\text{C}(11)\text{H}_3)$), 2861 сл. ($\nu(\text{C}(12)\text{H}_3)$), 1656 о.сл. ($\nu(\text{C}(9)=\text{C}(10)$, $\delta(\text{C}(10)\text{H})$), 1612 ср., 1579 ср. ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{кольца}}$, $\delta(\text{CH})_{\text{кольца}}$, $\delta(\text{OH})$), 1487 с. ($\delta(\text{CH})_{\text{кольца}}$, $\delta(\text{C}(11)\text{H}_3$, $\delta(\text{C}(12)\text{H}_3)$), 1224 ср. ($\nu(\text{C}(1)-\text{O}$), $\nu(\text{C}(2)-\text{C}(9))$, $\delta(\text{CH})_{\text{кольца}}$), 1184 с. ($\delta(\text{OH})$, $\delta(\text{CH})_{\text{кольца}}$). Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д.; J , Гц): 1.82 (дк, 3H, $\text{C}(12)\text{Me}$; $J = 6.8$, $J = 1.1$); 1.98 (м, 3H, $\text{C}(11)\text{Me}$; $J = 1.4$, $J = 1.1$); 5.52 (уш.с, 1H, OH); 5.65 (кк, 1H, H(10); $J = 6.8$, $J = 1.4$); 6.87 (тд, 1H, H(4); $J = 7.7$, $J = 1.2$); 6.90 (дд, 1H, H(6); $J = 7.8$, $J = 1.2$); 7.07 (дд, 1H, H(3); $J = 7.7$, $J = 1.7$); 7.12 (тд, 1H, H(5); $J = 7.7$, $J = 1.7$). Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д.): 14.0 ($\text{C}(11)$); 17.7 ($\text{C}(12)$); 115.3 ($\text{C}(6)$); 120.1 ($\text{C}(4)$); 125.6 ($\text{C}(10)$); 128.0 ($\text{C}(3)$); 128.2 ($\text{C}(5)$); 131.1 ($\text{C}(2)$); 132.9 ($\text{C}(9)$); 151.5 ($\text{C}(1)$).

Квантово-химические расчеты выполнены по теории функционала электронной плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом B3LYP [20] для газовой фазы в базисах 6-311G(d) и cc-pVTZ с учетом влияния растворителя (циклогексана) на основе модели поляризуемого континуума (PCM) [21] в базисе cc-pVTZ с использованием программы GAUSSIAN 03 [22]. В расчетах в среде циклогексана задавались не стандартные радиусы атомов, как предусмотрено по умолчанию, а радиусы в рамках модели “универсального силового поля”. Локализация стационарных точек на ППЭ осуществлена с полной оптимизацией всех геометрических параметров молекул *о*-ВФ. В отсутствие мнимых частот стационарные точки ППЭ отнесены к минимумам.

Статистический вес *i*-го ротамера вычислен в соответствии с уравнением:

$$g_i = \frac{\exp[-\Delta_{im}G / (RT)]}{\sum_i \exp[-\Delta_{im}G / (RT)]}, \quad (1)$$

где *m* — главный ротамер, имеющий наименьшую энергию Гиббса *G*; $\Delta_{im}G \equiv G_i - G_m$. Процентная доля *i*-й ротамерной формы $g_i\% = g_i \cdot 100\%$. Энергии Гиббса *G* оценены для $T = 298.15$ К. Для молекулы, находящейся в газовой фазе или в растворе в циклогексане и в CCl_4 , использовано выражение $G = E_0 + G_T$, где $G_T = G_{T,\text{вр}} + G_{T,\text{кол}} + G_{T,\text{пост}}$; $G_{T,\text{вр}}$, $G_{T,\text{кол}}$, $G_{T,\text{пост}}$ — вращательный, колебательный и поступательный вклады в энергию Гиббса соответственно, рассчитанные в приближении гармонический осциллятор—жесткий ротатор.

Для построения теоретических ИК спектров *о*-ВФ в области 3700—3500 см^{-1} использованы рассчитанные частоты и интенсивности нормальных колебаний (НК) их ротамеров. Форма ПП принималась лоренцевой, полуширина задавалась по результатам разложения экспериментальных спектров на компоненты. В симулированном спектре *о*-ВФ площадь полосы $\nu(\text{OH})$ *i*-го ротамера $S(i)$ вычислена в соответствии с его статистическим весом $S(i) = A(i)g(i)$, где $A(i)$ — рассчитанная интенсивность НК.

Для сравнения теоретических и экспериментальных спектров *о*-ВФ рассчитанные частоты НК шкалировали по квадратичной модели [23]:

$$\nu_{\text{кор}} = \nu_{\text{расч}} - C\nu_{\text{расч}}^2.$$

В отличие от линейной квадратичная модель позволяет сравнивать рассчитанные частоты НК с экспериментальными в широком спектральном диапазоне.

Отнесение НК осуществлено по вкладам смещений атомов отдельной функциональной группы (фрагмента Ф) молекулы в форму данного НК, которые рассчитаны согласно [24]:

$$g_{\text{Ф}} = (\mu_{\text{Ф}}/\mu_{\text{пр}}) \cdot 100\%,$$

где $\mu_{\text{пр}}$ — приведенная масса молекулы, характеризующая смещения всех атомов для данного НК; $\mu_{\text{Ф}}$ — вклад в $\mu_{\text{пр}}$ от смещений атомов функциональной группы Ф для данного НК.

Результаты и их обсуждение. Как отмечено выше, для замещенных *o*-ВФ **2—7**, имеющих различным образом замещенные винильные группы, методом ИК спектроскопии изучено влияние этих заместителей на ПП валентного колебания ОН-группы только в растворах в CCl_4 [4, 5]. Известно, что при регистрации ИК спектров в растворителях, менее полярных, чем CCl_4 , например в *n*-гексане или циклогексане, ПП валентных колебаний ОН-групп, как связанных ВМВС О–Н...п ($\nu(\text{OH})_{\text{связ}}$), так и свободных ($\nu(\text{OH})_{\text{своб}}$), становятся значительно уже. Так, при изучении ИК спектра раствора *o*-аллилфенола в *n*-гексане благодаря этому эффекту нам удалось экспериментально подтвердить существование двух его ротамеров с ВМВС, предсказанных квантово-химическими расчетами [25].

Относительно ПП валентных колебаний $\nu(\text{OH})_{\text{своб}}$ *o*-ВФ ранее высказывалось мнение, что они всегда имеют абсолютно симметричный контур [4]. Нами было показано [19], что в ИК спектре раствора *o*-ВФ **1** в малополярном *n*-гексане (или в циклогексане) высокочастотная ПП $\nu(\text{OH})_{\text{своб}}$ имеет ярко выраженный асимметричный контур: на низкочастотном крыле полосы наблюдается слабое плечо. Объяснить это явление оказалось возможным только с привлечением квантово-химических расчетов [7]. Поэтому в настоящей работе основное внимание при анализе ПП $\nu(\text{OH})$ в ИК спектрах замещенных *o*-ВФ уделено их растворам в *n*-гексане.

Эксперименты с многократным (в 50—100 раз) разбавлением растворов *o*-ВФ **2—6** в CCl_4 и в *n*-гексане показывают отсутствие ПП в области $<3450 \text{ см}^{-1}$, обусловленных самоассоциатами *o*-ВФ между их ОН-группами.

В высокочастотной области ИК спектров растворов изученных *o*-ВФ, за исключением соединения **3**, в *n*-гексане и в CCl_4 присутствуют две ПП $\nu(\text{OH})$, а в спектре соединения **3** — три ПП, частоты которых приведены в табл. 1. ПП с более высокими частотами максимумов принадлежат свободным ОН-группам, а ПП, имеющие более низкие частоты, за исключением спектра *o*-ВФ **3** (как показано ниже), принадлежат ОН-группам, связанным ВМВС О–Н...п. Значения $\nu(\text{OH})_{\text{своб}}$ и $\nu(\text{OH})_{\text{связ}}$ в спектрах растворов *o*-ВФ **2—6** в *n*-гексане на 10—11 и 6—8 см^{-1} выше, чем в случае их растворов в CCl_4 . Полуширины ПП $\nu(\text{OH})_{\text{своб}}$ и $\nu(\text{OH})_{\text{связ}}$ в спектрах растворов в *n*-гексане примерно на треть меньше, чем в спектрах растворов в CCl_4 . Разность частот максимумов ПП ($\Delta\nu(\text{OH}) = \nu(\text{OH})_{\text{своб}} - \nu(\text{OH})_{\text{связ}}$) в ИК спектрах изменяется от 62 до 85 см^{-1} в зависимости от места присоединения заместителей в винильной группе. При этом проявляется общая закономерность — чем больше величина $\Delta\nu(\text{OH})$, тем выше интенсивность ПП $\nu(\text{OH})_{\text{связ}}$. Это указывает на увеличение прочности ВМВС. Спектры соединений **2—5** в растворах в *n*-гексане приведены на рис. 1 и 2. Спектр *o*-ВФ **6** не представлен, так как он в деталях совпадает со спектром соединения **5** (см. табл. 1).

В ИК спектре соединения **4** в растворе в *n*-гексане на низкочастотном крыле ПП $\nu(\text{OH})_{\text{своб}}$ отчетливо наблюдается плечо (рис. 2, кривая 2), а в спектре соединения **3** присутствуют три хорошо разрешенные полосы (кривая 1). Разложение контура ПП в спектре соединения **4** показывает, что ПП $\nu(\text{OH})_{\text{своб}}$ состоит из трех компонент (кривая 2), а в спектре соединения **3** все три наблюдаемые ПП $\nu(\text{OH})$ хорошо описываются тремя компонентами (кривая 1). Эти эффекты не могут быть вызваны самоассоциатами *o*-ВФ, так как условия регистрации спектров исключают их присутствие и полосы самоассоциатов находятся ниже 3450 см^{-1} . Наблюдаемая картина в спектрах соединений **3** и **4** также не может быть объяснена возможным ферми-резонансным расщеплением с обертонами и составными тонами низкочастотных колебаний, поскольку в их ИК спектрах отсутствуют колебания с частотами $>1656 \text{ см}^{-1}$.

Ранее путем анализа ППЭ было показано, что *o*-ВФ **1** в газовой фазе и в растворе в CCl_4 существует в виде смеси ротамеров **1A**, **1B**, **1C** и **1D**, получающихся в результате внутреннего вращения гидроксильной и винильной групп (схема 1) [7]. Стартовая геометрия ротамеров незамещенного *o*-ВФ **1** использована в квантово-химических расчетах ротамеров соединений **2—7**, где атомы водорода в положениях 9 или (и) 10 заменены на метильные группы. При оптимизации геометрии ротамеров **2** установлено, что в результате стерического взаимодействия атомов водорода Ме-группы при C(9) и ОН-группы, появляющегося при вращении винильного заместителя вокруг связи C(2)–C(9), один из четырех гипотетически возможных ротамеров **2A—2D**, а именно ротамер **2C**, не реализуется ни в газовой фазе, ни в среде циклогексана. В отличие от **1** для соединения **2** плоский ротамер **2D** трансформируется в ротамер **2E**, в котором двугранный угол $\theta[\text{C}(10)] = \theta[\text{C}(10)=\text{C}(9)-\text{C}(2)-\text{C}(1)]$ винильного заместителя составляет 22.5°. Установлено, что в газовой фазе и в растворе в циклогексане *o*-ВФ **2** может существовать в виде равновесной смеси трех неплоских ротамеров **2A**, **2B** и **2E** и их оптических изомеров **2A'**, **2B'** и **2E'**. Главным ротамером, имеющим максимальную по абсолютной

Т а б л и ц а 1. Относительные энергии Гиббса (ΔG , ккал/моль), относительные энтальпии (ΔH , ккал/моль), процентные доли (g , %), эффективные энтальпии ($\Delta H_{\text{эф}}$, ккал/моль), частоты ($\nu(\text{OH})$, см^{-1}) и абсолютные интенсивности (A , км/молек) ротамеров *o*-ВФ 2—7, рассчитанные методом B3LYP/сс-рVTZ, и экспериментальные частоты ($\nu(\text{OH})_{\text{эксп}}$, см^{-1})

Ротамер	ΔG	ΔH	g	$\Delta H_{\text{эф}}$	ν/A	$\nu(\text{OH})_{\text{эксп}}$
<i>o</i>-ВФ 2						
A^a A^b	0.000 0.000	0.000 0.000	94.04 91.19	1.85 1.83	3710.9/102.4 3525.0 ^B 3700.3/141.0 3525.0 ^B	3537 ^Г 3617 ^Г
B^a B^b	1.694 1.447	1.732 1.714	5.39 7.93		3817.4/57.5 3620.7 ^B 3805.5/79.5 3620.1 ^B	3529 ^Д 3608 ^Д
E^a E^b	3.023 2.752	2.976 2.902	0.57 0.88		3810.5/51.9 3614.5 ^B 3799.4/72.1 3614.6 ^B	
<i>o</i>-ВФ 3						
A^a A^b	0.000 0.000	0.000 0.000	50.36 44.00	0.60 0.48	3740.0/79.8 3551.2 ^B 3730.3/111.7 3552.2 ^B	3553 ^Г 3590 ^Г 3620 ^Г
B^a B^b	1.066 0.724	1.256 0.882	8.34 12.97		3818.0/61.1 3621.2 ^B 3805.6/83.7 3620.2 ^B	3547 ^Д 3586 ^Д 3609 ^Д
C^a C^b	0.133 0.034	0.418 0.307	40.24 41.59		3785.0/74.0 3591.6 ^B 3776.7/103.4 3594.1 ^B	
E^a E^b	2.274 2.004	2.409 2.115	1.08 1.50		3816.5/53.6 3619.9 ^B 3805.4/74.2 3620.0 ^B	
<i>o</i>-ВФ 4						
A^a A^b	0.353 0.656	0.000 0.210	24.03 17.14	0.19 —	3743.8/72.3 3554.5 ^B 3730.1/101.2 3552.0 ^B	3558 ^Г ~3610 ^Г пл 3622 ^Г
B^a B^b	0.000 0.000	0.115 0.000	43.62 51.88		3817.4/57.5 3620.6 ^B 3808.9/84.2 3623.2 ^B	3552 ^Д 3611 ^Д
C^a C^b	0.383 0.537	0.287 0.324	22.93 20.96		3807.9/67.6 3612.1 ^B 3800.3/93.8 3615.4 ^B	
D^a D^b	0.493 0.564	0.322 0.269	9.42 10.02		3811.0/53.1 3614.9 ^B 3799.2/74.1 3614.4 ^B	

Продолжение табл. 1

Ротамер	ΔG	ΔH	g	$\Delta H_{эф}$	ν/A	$\nu(OH)_{эксп}$
<i>o</i> -ВФ 5						
A^a A^б	0.000 0.000	0.000 0.000	96.97 95.46	2.24 2.02	3720.6/96.0 3533.7 ^б 3710.4/132.4 3534.2 ^б	3537 ^г 3619 ^г
B^a B^б	2.053 1.804	2.354 2.085	3.03 4.55		3817.8/57.2 3621.0 ^б 3806.0/77.9 3620.6 ^б	
<i>o</i> -ВФ 6						
A^a A^б	0.000 0.000	0.000 0.000	92.87 90.99	2.24 2.02	3714.6/113.9 3620.9 ^б 3702.2/154.6 3526.8 ^б	3532 ^г 3618 ^г
B^a B^б	1.637 1.497	1.874 1.711	5.86 7.27		3817.6/56.2 3620.9 ^б 3805.7/77.3 3620.3 ^б	
E^a E^б	2.542 2.346	3.239 3.017	1.27 1.74		3814.8/49.5 3618.3 ^б 3803.0/69.1 3617.8 ^б	
<i>o</i> -ВФ 7						
A^a A^б	0.000 0.043	0.000 0.000	48.03 43.81	0.46 0.40	3735.0/93.7 3546.7 ^б 3723.3/133.3 3545.9 ^б	3539 ^е 3576 ^е 3610 ^е
B^a B^б	1.291 1.052	1.417 1.083	5.44 7.98		3817.7/59.7 3620.9 ^б 3803.7/84.3 3618.5 ^б	
C^a C^б	0.030 0.000	0.301 0.238	45.65 47.08		3774.5/84.7 3582.2 ^б 3764.0/123.8 3582.7 ^б	
E^a E^б	2.361 2.213	2.474 2.2609	0.89 1.13		3816.3/52.6 3619.5 3803.3/75.6 3618.1 ^б	

^a Расчеты в газовой фазе с помощью программы G03W.^б Расчеты с учетом влияния растворителя циклогексана с помощью программы G03W на основе модели поляризуемого континуума.^в Шкалированные частоты.^г В растворе в *n*-гексане.^д В растворе в CCl₄.^е По данным [3] в растворе в CCl₄.

величине свободную энергию Гиббса, является ротамер **2A** (табл. 1). Процентные доли ротамеров **2A**—**2E** оценены через их статистические веса. Для переходного состояния между основными ротамерами **2A** и **2B** барьер $E^\ddagger(2A \rightarrow 2B) = 6.24$ ккал/моль. В ротамере **2A** *o*-ВФ **2** расстояния $R[C(9)\dots HO]$ и $R[C(10)\dots HO]$ меньше на 0.08 и 0.01 Å, чем в ротамере **1A** *o*-ВФ **1**. В ротамере **2A** двугранный угол OH-группы $\theta(OH) = \theta[H-O-C(1)-C(2)] = 0.1^\circ$, в ротамере **1A** $\theta(OH) = -9.9^\circ$. Нахождение OH-группы

в ротамере **2A** в плоскости бензольного кольца и более короткое расстояние от ее атома водорода до атомов C(9) и C(10) винильного заместителя по сравнению с ротамером **1A** должны приводить к образованию в **2A** более прочной ВМВС, чем в ротамере **1A** незамещенного *o*-ВФ **1**.

Из сравнения ИК спектров *o*-ВФ **1** и **2** следует, что введение электронодонорного заместителя в положение 9 *o*-ВФ **1** упрочняет ВМВС. Так, если в ИК спектре раствора **1** в *n*-гексане разница между частотами максимумов ПП $\Delta\nu(\text{OH}) = 59 \text{ см}^{-1}$ [19], то для раствора **2** в *n*-гексане $\Delta\nu(\text{OH}) = 80 \text{ см}^{-1}$ (табл. 1; рис. 1, кривая 1). Из-за относительно большой разницы в частотах максимумов и их малой полуширины ПП не перекрываются. В спектре *o*-ВФ **2** каждая ПП описывается одной компонентой, так как расчет предсказывает малую разницу между частотами ротамеров **2B** и **2E** (табл. 1).

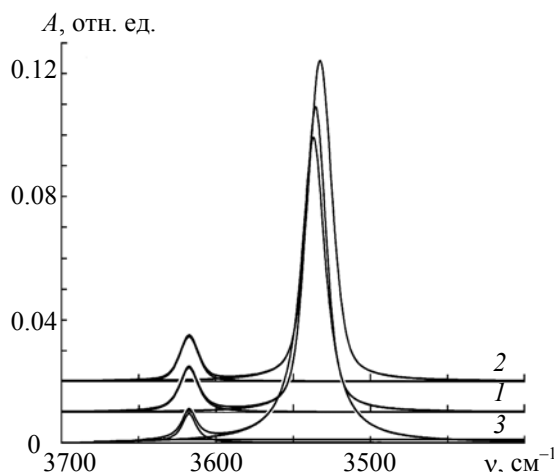


Рис. 1. ПП $\nu(\text{OH})$ в ИК спектрах растворов *o*-ВФ **2** (1) и *o*-ВФ **5** (2) в *n*-гексане и разложение их на компоненты; теоретический спектр *o*-ВФ **2** (3)

Поскольку молекула *o*-ВФ **2** существует в газе и в растворах в слабополярных растворителях в виде смеси трех неплоских ротамеров и их оптических изомеров, энтальпию ВМВС (ΔH) следует оценивать как разность эффективных энтальпий в присутствии ВМВС и без нее: $\Delta H_{\text{эф}} = H_{\text{эф(связ)}} - H_{\text{эф(своб)}}$. Под эффективной энтальпией принимается величина $H_j = \sum_{i=1}^{N_j} g_{ij} H_{ij}$, усредненная по всем ротамерам одного и того же типа j (с ВМВС или без нее) согласно статистическим весам (g_{ij}) ротамеров, которые оценивались через полные энергии Гиббса. Для ротамеров без ВМВС усреднение сделано по ротамерам **B** и **E**. Такая оценка для газовой фазы и раствора в циклогексане по расчетам в базе *ss-rVTZ* дала близкие значения эффективных энтальпий ротамера **2A** (табл. 1), которые действительно на порядок больше, чем для незамещенного *o*-ВФ **1** ($-\Delta H_{\text{эф(газ)}} = 0.20$ и $-\Delta H_{\text{эф(циклогек)}} = 0.18$ ккал/моль) [19].

Отметим, что теоретически оцененная нами эффективная энтальпия *o*-ВФ **2** значительно отличается от экспериментальной (0.76 ± 0.11 ккал/моль) [6]. Цитируемая оценка базировалась на использовании уравнения Вант-Гоффа, в соответствии с которым ΔH оценивалась по тангенсу угла наклона зависимости логарифма константы равновесия от обратной температуры раствора. Константа в свою очередь оценивалась по отношению площадей полос $\nu(\text{OH})$ свободных и связанных водородной связью ОН-групп в ИК спектрах, зарегистрированных при разных температурах растворов. Следует учитывать, что как сам *o*-ВФ **1**, так и его гомологи склонны к термической димеризации, в результате которой образуются соответствующие флаваны (2-(2'-гидроксифенил)хроманы) [26]. Эта димеризация *o*-ВФ **2** затрудняет корректное экспериментальное измерение энтальпии образования водородной связи. Вероятно, именно по этой причине в литературе отсутствуют данные по экспериментальной оценке ΔH для незамещенного *o*-ВФ **1**. При использовании в работе [3] такого подхода для экспериментальной оценки энтальпии *o*-транс-пропенилфенола **4** получена аномальная отрицательная величина -0.60 ккал/моль.

Наши спектральные данные для *о*-ВФ **2** отличаются от приведенных в работе [4]. Если частоты ПП $\nu(\text{OH})$ в ИК спектре раствора *о*-ВФ **2** в CCl_4 совпадают (см. табл. 1), то отношения площадей ПП $\nu(\text{OH})_{\text{связ}}$ и $\nu(\text{OH})_{\text{своб}}$ $R = S_{\text{связ}}/S_{\text{своб}}$ различаются в 8 раз. В работе [4] $R = 0.95$, тогда как нами получено $R = 7.7$. В ИК спектре раствора *о*-ВФ **2** в *n*-гексане отношение R увеличивается до 10.4.

Симулированный ИК спектр *о*-ВФ **2** в высокочастотной области, представленный как сумма ПП $\nu(\text{OH})$ его ротамеров по данным расчета в среде циклогексана, качественно правильно описывает экспериментальный спектр (рис. 1, кривая 3). Полоса $\nu(\text{OH})_{\text{связ}}$ значительно интенсивнее полосы $\nu(\text{OH})_{\text{своб}}$. Отношение площадей ПП $\nu(\text{OH})$ ОН-групп, связанных ВМВС, и ПП свободных ОН-групп в экспериментальном спектре $R = 10$. Расчет в среде циклогексана дает $R = 14$.

Монометилзамещенный по положению 10 *о*-ВФ может существовать в виде двух геометрических изомеров: *цис*-изомера **3** и *транс*-изомера **4**. В *цис*-изомере **3** метильная и гидроксильная группы находятся по одну сторону двойной связи винильного фрагмента. ИК спектр раствора *цис*-изомера **3** в *n*-гексане (рис. 2, кривая 1) в высокочастотной области значительно отличается от спектра *транс*-изомера **4** (кривая 2) и спектров *о*-ВФ **5** и **6** (см. табл. 1 и рис. 1). В этой области спектра *цис*-изомера **3** присутствуют три хорошо разрешенные ПП с примерно одинаковой разницей в частотах их максимумов. Разложение контура ПП $\nu(\text{OH})$ на компоненты показало, что он состоит из трех ПП с частотами максимумов 3620 , 3590 и 3553 см^{-1} и полушириной 12 , 30 и 16 см^{-1} соответственно. Интересно понять природу наиболее широкой ПП при 3590 см^{-1} .

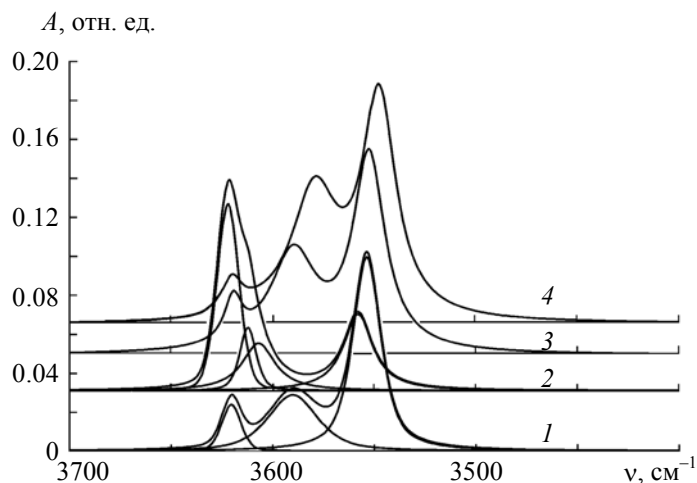
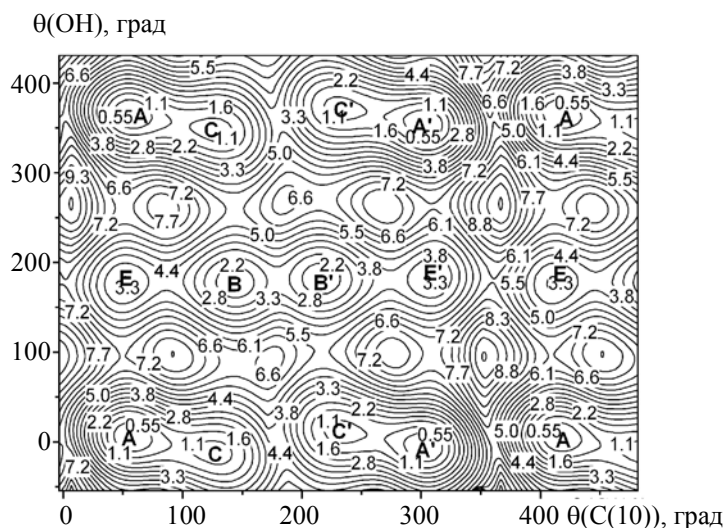


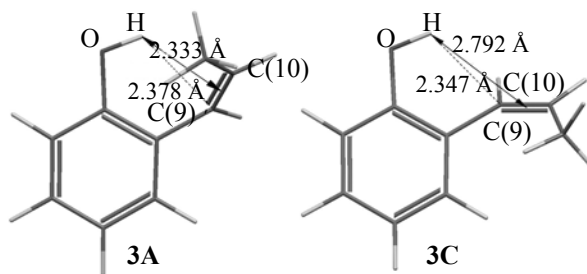
Рис. 2. ПП $\nu(\text{OH})$ в ИК спектрах растворов *о*-ВФ **3** (1) и *о*-ВФ **4** (2) в *n*-гексане и разложение их на компоненты; теоретические спектры *о*-ВФ **3** (3) и *о*-ВФ **7** (4)

С целью выяснения причины такой необычной картины для ПП $\nu(\text{OH})$ в ИК спектре *о*-ВФ **3** и выявления всех возможных ротамерных форм этого соединения, обусловленных внутренним вращением ОН-группы и винильного заместителя, методом B3LYP/6-311G(d) для газовой фазы построено двумерное сечение ППЭ $E_0(R)$ по двум координатам $\theta(\text{OH})$ и $\theta[\text{C}(10)]$ (рис. 3). Вращение винильного заместителя осуществляли вокруг связи $\text{C}(2)–\text{C}(9)$ в пределах $-5^\circ \leq \theta_{\text{C}(10)} \leq +480^\circ$, ОН-группы — вокруг связи $\text{O}(7)–\text{C}(1)$ в диапазоне $-55^\circ \leq \theta_{\text{OH}} \leq +430^\circ$ с шагом 5° . Анализ топографии построенного двумерного потенциала $V(\theta_{\text{C}(10)}, \theta_{\text{OH}})$ для *о*-ВФ **3** показывает, что, как и ожидалось, он имеет циклический характер, т. е. в потенциале энергии повторяются для координат $\theta_{\text{C}(10)}, \theta_{\text{OH}}$ через 360° : $V(0^\circ, 0^\circ) = V(360^\circ, 0^\circ)$; $V(0^\circ, 0^\circ) = V(0^\circ, 360^\circ)$; $V(0^\circ, 0^\circ) = V(360^\circ, 360^\circ)$. На ППЭ присутствуют восемь минимумов, соответствующих четырем ротамерным формам *о*-ВФ **3** и четырем их оптическим изомерам. Таким образом, соединение **3** может существовать в газе в виде смеси ротамеров **3A**, **3B**, **3C** и **3E** и их оптических изомеров **3A'**, **3B'**, **3C'** и **3E'**. Глобальный минимум на ППЭ отвечает ротамеру **3A** (**3A'**). Так же как и в соединении **2**, плоский ротамер **3D** трансформируется в ротамер **3E**, в котором двугранный угол $\theta[\text{C}(10)]$ винильного заместителя составляет 51.7° .

Рис. 3. Двумерная циклическая ППЭ *o*-ВФ 3

Расчет переходного состояния между ротамерами **3A**→**3C** в газовой фазе методом B3LYP/сс-pVTZ предсказывает малую величину барьера $E^\ddagger(\mathbf{3A} \rightarrow \mathbf{3C}) = 0.89$ ккал/моль, которая в 2.5 раза меньше, чем барьер $E^\ddagger(\mathbf{1A} \rightarrow \mathbf{1C}) = 2.26$ ккал/моль для незамещенного *o*-ВФ **1** [7]. Для переходного состояния между ротамерами **3E**→**3B** со свободными OH-группами барьер $E^\ddagger(\mathbf{3E} \rightarrow \mathbf{3B}) = 3.64$ ккал/моль в 4 раза больше, чем $E^\ddagger(\mathbf{3A} \rightarrow \mathbf{3C})$.

Согласно теоретическим расчетам, ротамер **3C** формально можно рассматривать как ротамер со свободной OH-группой типа **3B** или **3E**. Расстояние между атомом водорода OH-группы и серединой связи C(9)=C(10) (C(9/10)) в ротамере **3C** на 0.459 Å больше, чем в ротамере **3A** (рис. 4). В ротамере **3A** валентный угол $\angle[\text{H}(8)-\text{C}(9/10)-\text{C}(9)] = 85.8^\circ$, в ротамере **3C** — 42.9° , что затрудняет перекрывание *s*-орбитали атома водорода OH-группы и *p*-орбиталей атома кислорода с орбиталями π -электронов винильного заместителя. Вместе с тем относительно большая разница в частотах максимумов ПП $\nu(\text{OH})$ в ИК спектрах растворов *o*-ВФ **3** в *n*-гексане (30 см^{-1}) и в CCl_4 (23 см^{-1}) формально позволяет рассматривать **3C** как ротамер с ВМВС. Именно на основании этого формального признака авторы [3] предположили, что полоса при 3590 см^{-1} в спектре раствора *o*-ВФ **3** в CCl_4 может принадлежать ротамеру с ВМВС.

Рис. 4. Строение ротамеров **3A** и **3C** *o*-ВФ **3** по данным расчетов сс-pVTZ для газовой фазы

Если допустить, что ротамер **3C** относится к ротамерам со свободной OH-группой, то эффективная энтальпия ротамера **3A**, оцененная для газовой фазы и для раствора в циклогексане, составит $-\Delta H_{\text{эф}}(\text{газ}) = 0.602$ и $-\Delta H_{\text{эф}}(\text{циклогекс}) = 0.480$ ккал/моль. При оценке $\Delta H_{\text{эф}}(\text{своб})$ учтены энтальпии трех ротамеров **3B**, **3C** и **3E** без ВМВС. В то же время при допущении, что в ротамере **3C**, как и в ротамере **3A**, присутствует ВМВС, эффективные энтальпии ротамеров **3C** и **3A** для газовой фазы и для раствора в циклогексане $-\Delta H_{\text{эф}}(\text{газ}) = 0.981, 1.399$ и $-\Delta H_{\text{эф}}(\text{циклогекс}) = 0.703, 1.01$ ккал/моль. При оценке $\Delta H_{\text{эф}}(\text{своб})$ учтены энтальпии двух ротамеров **3B** и **3E** без ВМВС.

Второе предположение, а именно, что в ротамере **3C** присутствует ВМВС, приводит к явному противоречию. Оцененная энтальпия предполагаемой ВМВС в ~ 4 раза больше, чем $-\Delta H_{\text{эф}}(\text{циклогекс})$ для незамещенного *о*-ВФ **1** в среде циклогексана (0.18 ккал/моль) [19], тогда как сдвиг $\Delta\nu(\text{ОН})$ для ротамера **3C** в два раза меньше, чем для ротамера **1A**. Поэтому полагаем, что ротамер **3C** относится к ротамерам со свободной ОН-группой.

Симулированный ИК спектр ПП $\nu(\text{ОН})$ *о*-ВФ **3** качественно правильно описывает экспериментальный спектр (рис. 2, кривая 3). При его построении полуширины ПП, отвечающих ротамерам **3A—3E**, задавали по результатам разложения ПП $\nu(\text{ОН})$ экспериментального спектра раствора *о*-ВФ **3** в *н*-гексана. Интересно отметить, что высокочастотная область приведенного в [3] ИК спектра раствора диметилзамещенного по положению 10 *о*-ВФ **7** в CCl_4 , который совмещает в себе структурные особенности как *цис*-изомера **3**, так и *транс*-изомера **4**, качественно совпадает со спектром *цис*-изомера **3**. В его ИК спектре также наблюдаются три хорошо разрешенные ПП $\nu(\text{ОН})$. Симулированный спектр *о*-ВФ **7** приведен на рис. 2, кривая 4.

ИК спектр раствора *транс*-изомера **4** в *н*-гексана в высокочастотной области (рис. 2, кривая 2) подобен спектру раствора *о*-ВФ **1** в *н*-гексана [19]. Согласно расчетам, самую высокую частоту $\nu(\text{ОН})_{\text{своб}}$ среди ротамеров со свободной ОН-группой имеет ротамер **4B** (табл. 1). Частоты $\nu(\text{ОН})_{\text{своб}}$ ротамеров **4C** и **4D** ниже на 9.5 и 6.4 см^{-1} . Так как ПП $\nu(\text{ОН})_{\text{своб}}$ ротамеров **4C** и **4D** имеют близкие частоты, в спектре они будут проявляться одной ПП, что приводит к асимметрии контура низкочастотного крыла (плечо $\sim 3611 \text{ см}^{-1}$) полосы при 3622 см^{-1} (кривая 2). Подобная картина наблюдалась ранее в спектре раствора *о*-ВФ **1** в *н*-гексана [19]. Отношение площадей ПП $\nu(\text{ОН})$ в экспериментальном спектре раствора *транс*-изомера **4** в *н*-гексана $R = 0.40$. Расчет предсказывает близкое значение $R = 0.34$. Предсказанная $\Delta H_{\text{эф}}$ ротамера **4A** *транс*-изомера **4** в газовой фазе близка к эффективной энтальпии незамещенного *о*-ВФ **1** [19]. Величина барьера $E^\ddagger(\mathbf{4A} \rightarrow \mathbf{4C}) = 1.86 \text{ ккал/моль}$ в ~ 2 раза больше, чем $E^\ddagger(\mathbf{3A} \rightarrow \mathbf{3C})$ для *цис*-изомера **3**.

Нам не удалось оценить $\Delta H_{\text{эф}}$ ротамера **4A** *транс*-изомера **4** в среде циклогексана. Расчет в рамках модели РСМ в среде циклогексана предсказал максимальную по абсолютной величине энтальпию не для ротамера **4A** с ВМВС, а для ротамера **4B**, где она отсутствует. Вероятно, это связано с погрешностями самого метода расчета энтальпии данного ротамера **4A** в среде циклогексана с применением теории функционала плотности в рамках модели поляризуемого континуума. Расчеты методом *ab initio* MP2/6-311++(2d,2p) *транс*-изомера **4** в среде циклогексана предсказывают максимальную по абсолютной величине энтальпию для ротамера **4A** с ВМВС. Оценка энтальпий этим методом для *о*-ВФ **1** и *транс*-изомера *о*-ВФ **4** дает одинаковые величины $\Delta H_{\text{эф}}$.

Формально *транс*-изомер **4** имеет одинаковый с *цис*-изомером **3** метильный заместитель в положении 10, но его спектр, как отмечено, больше похож на спектр *о*-ВФ **1** и сильно отличается от спектра *цис*-изомера **3** (рис. 2). Это различие в спектрах обусловлено главным образом более низкой частотой $\nu(\text{ОН})$ ротамера **3C** относительно ротамера **3B**. Расчет частот НК $\nu(\text{ОН})$ *цис*-изомера **3** и *транс*-изомера **4** в среде циклогексана предсказывает величины $\Delta\nu(\text{ОН})$ между ротамерами **3B** и **3C**, а также **4B** и **4C**, равные 28.9 и 8.6 см^{-1} (см. табл. 1). Возможно, значительное различие $\Delta\nu(\text{ОН})$ связано с сильным электростатическим взаимодействием атома водорода ОН-группы ротамера **3C** *цис*-изомера **3** с отрицательным зарядом на атоме С(9) винильной группы. Расчет предсказывает, что из всех ротамеров соединений **1—7** только ротамеры **3C** и **7C** имеют максимальные по абсолютной величине отрицательные заряды на атоме С(9) $q = -0.220$ и -0.272 , минимальные расстояния $R[\text{O} \cdots \text{C}(9)] = 2.347$ и $2.331 \text{ \AA}$ и максимальную разницу в частотах ПП $\nu(\text{ОН})$ ротамеров **3B** (**7B**) и **3C** (**7C**) (см. табл. 1).

Из-за сильных стерических взаимодействий между атомами водорода метильной группы при С(9) и атомом водорода ОН-группы, возникающих при вращении винильного заместителя вокруг связи С(2)—С(9), из четырех гипотетически возможных ротамеров **5A—5D** *о*-ВФ **5** реализуются только два ротамера **5A** и **5B**, а для *о*-ВФ **6** — три ротамера **6A**, **6B** и **6E**. В ротамере **6E** угол $\theta[\text{C}(10)]$ винильного заместителя составляет 54.9° .

В высокочастотной области ИК спектров растворов диметилзамещенных по положениям 9 и 10 *о*-ВФ **5** и **6** в *н*-гексана наблюдается похожая картина. Присутствуют две ПП $\nu(\text{ОН})$: очень слабоинтенсивная высокочастотная с полушириной 13 см^{-1} , относящаяся к свободной ОН-группе замещенных *о*-ВФ, и интенсивная и более широкая ПП с полушириной $18 \pm 2 \text{ см}^{-1}$, которая принадлежит связанной ВМВС ОН-группе (рис. 1, кривая 2; табл. 1). Согласно расчетам, доля ротамеров **5A** и **6A**

с ВМВС как в газовой фазе, так и в среде циклогексана превышает 90 %, чем объясняется очень слабая полоса $\nu(\text{OH})_{\text{своб}}$ в спектрах. Оцененная эффективная энтальпия ВМВС в *o*-ВФ **5** и **6** для газовой фазы и для раствора в циклогексана близка к $\Delta H_{\text{эф}}$ монометилзамещенного *o*-ВФ **2** (табл. 1). Из этого следует, что основной вклад в акцепторные свойства $\text{C}(9)=\text{C}(10)$ -связи вносит донорный метильный заместитель в положении 9.

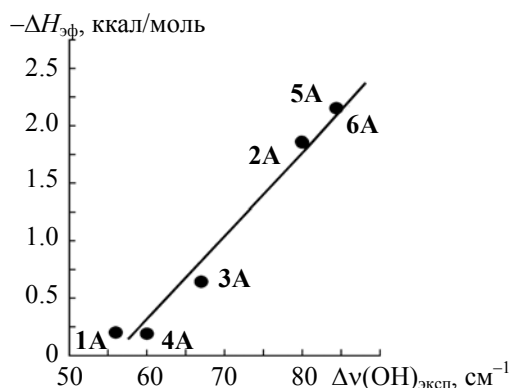


Рис. 5. Зависимость эффективной энтальпии $-\Delta H_{\text{эф}}$ ротамеров **1А**–**6А** от сдвига частоты полосы поглощения валентного колебания $\Delta\nu(\text{OH})$

Для всех изученных гомологов *o*-ВФ **1** рассчитанные $\Delta H_{\text{эф}}$ ВМВС закономерно возрастают с увеличением в экспериментальных спектрах сдвига частоты ПП ОН-группы, связанной ВМВС $\text{O}-\text{H}\dots\pi$ (рис. 5).

Заключение. В ИК спектрах растворов пяти гомологов *o*-винилфенола **1** в инертном растворителе *n*-гексана обнаружено присутствие нескольких ротамеров со свободной ОН-группой. По данным квантово-химических расчетов в газе и в среде циклогексана доля ротамеров с внутримолекулярной водородной $\text{O}-\text{H}\dots\pi$ -связью в зависимости от числа и местоположения метильных групп в винильном фрагменте структуры изменяется от ~22 до 97 %. Теоретически оцененная эффективная энтальпия $-\Delta H_{\text{эф}}$ внутримолекулярной водородной связи в изученных соединениях в газе и в среде циклогексана изменяется от 0.20 до 2.24 ккал/моль. Показана линейная зависимость эффективной энтальпии $-\Delta H_{\text{эф}}$ от сдвига частоты $\Delta\nu$ полосы поглощения валентного колебания ОН-группы в ИК спектрах растворов изученных соединений в *n*-гексана.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы Российской АН “Дальний Восток”, грант № 15-И-5-032.

- [1] O. R. Wulf, U. Liddel, S. B. Hendricks. J. Am. Chem. Soc., **58**, N 11 (1936) 2287—2293
- [2] A. W. Baker, A. T. Shulgin. J. Am. Chem. Soc., **80**, N 10 (1958) 5358—5363
- [3] A. W. Baker, A. T. Shulgin. Spectrochim. Acta, **20**, N 1 (1964) 153—158
- [4] M. Oki, H. Iwamura. Bull. Chem. Soc. Jpn., **33**, N 5 (1960) 681—684
- [5] M. Oki, H. Iwamura. Bull. Chem. Soc. Jpn., **39**, N 3 (1966) 470—476
- [6] M. Oki, H. Iwamura. Bull. Chem. Soc. Jpn., **33**, N 6 (1960) 717—721
- [7] Д. В. Бердышев, В. П. Глазунов, В. Л. Новиков. Изв. РАН. Сер. хим., **57**, № 3 (2008) 499—508 [Russ. Chem. Bull., Int. Ed., **57**, N 3 (2008) 510—519]
- [8] R. J. Capon, E. L. Ghisalberti, P. R. Jefferies. Aust. J. Chem., **35**, N 12 (1982) 2583—2587
- [9] A. Sato, T. Shindo, N. Kasanuki, K. Hasegawa. J. Nat. Prod., **52**, N 5 (1989) 975—981
- [10] M. Akinin, T. L.-A. Dayan, A. Rudi, Y. Kashman, E. M. Gaydou. J. Agric. Food. Chem., **47**, N 10 (1999) 4175—4177
- [11] A. V. Danks, R. Hodges. Aust. J. Chem., **27**, N 7 (1974) 1603—1606
- [12] M. S. R. Nair, S. T. Carey. Tetrahedron Lett., **20**, N 35 (1979) 3233—3236
- [13] L. Kopanski, G.-R. Li, H. Besl, W. Steglich. Liebigs Ann. Chem., N 9 (1982) 1722—1729
- [14] G. W. van Eijk, H. J. Roeijmans. Exp. Mycol., **8**, N 3 (1984) 266—268

-
- [15] **W. J. Dale, H. E. Hennis.** *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, N 14 (1958) 3645—3649
- [16] **B. B. Corson, W. J. Heintzelman, L. H. Schwartzman, H. E. Tiefenthal, R. J. Lokken, J. E. Nickels, G. R. Atwood, F. J. Pavlik.** *J. Org. Chem.*, **23**, N 4 (1958) 544—549
- [17] **B. A. M. Oude-Alink, A. W. K. Chan, C. D. Gutsche.** *J. Org. Chem.*, **38**, N 11 (1973) 1993—2001
- [18] **G. Casiraghi, G. Casnati, G. Sartori, L. Bolzoni.** *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* (1979) 2027—2029
- [19] **В. П. Глазунов, Д. В. Бердышев, Н. Н. Баланева, О. С. Радченко, В. Л. Новиков.** *Журн. прикл. спектр.*, **81**, № 1 (2014) 19—25 [**V. P. Glazunov, D. V. Berdyshev, N. N. Balaneva, O. S. Radchenko, V. L. Novikov.** *J. Appl. Spectr.*, **81** (2014) 15—21]
- [20] **P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch.** *J. Phys. Chem.*, **98**, N 45 (1994) 11623—11627
- [21] **S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi.** *Chem. Phys.*, **55**, N 1 (1981) 117—129
- [22] Gaussian 03, Revision D.01, Gaussian Inc., Wallingford CT (2004)
- [23] **M. Sibaev, D. L. Crittenden.** *J. Phys. Chem. A*, **119**, N 52 (2015) 13107—13112
- [24] **В. П. Глазунов, Д. В. Бердышев.** *Журн. прикл. спектр.*, **79**, № 5 (2012) 689—700 [**V. P. Glazunov, D. V. Berdyshev.** *J. Appl. Spectr.*, **79** (2012) 675—686]
- [25] **Д. В. Бердышев, В. П. Глазунов, В. Л. Новиков.** *Журн. прикл. спектр.*, **76**, № 5 (2009) 666—676 [**D. V. Berdyshev, V. P. Glazunov, V. L. Novikov.** *J. Appl. Spectr.*, **76** (2009) 630—640]
- [26] **Д. В. Бердышев, Н. Н. Баланева, В. П. Глазунов, В. Л. Новиков.** *Изв. РАН. Сер. хим.*, **63**, № 9 (2014) 1976—1985 [**D. V. Berdyshev, N. N. Balaneva, V. P. Glazunov, V. L. Novikov.** *Russ. Chem. Bull.*, **63**, N 9 (2014) 1976—1985]