

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

МАКАРОВА МАРИЯ ВАЛЕНТИНОВНА

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ АСПЕКТОВ ТАУТОМЕРИИ
ГИДРОКСИ- И КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Специальность 02.00.04 – ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

Кандидат химических наук
Семенов Сергей Георгиевич

Санкт-Петербург – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| 1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ТАУТОМЕРИИ | 11 |
| 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ | 15 |
| 2.1. Ванилин | 15 |
| 2.2. Восстановленные формы антрахинона | 18 |
| 2.3. 4,5-Дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталин и его борсодержащий аналог | 19 |
| 2.4. Производные бульвалена | 21 |
| 2.5. Производные 1,3,5-циклогексатриена | 24 |
| 2.6. α -Диазочарбонильные производные полициклических систем и их 1,2,3-оксадиазольные таутомеры | 25 |
| 3. МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ | 27 |
| 3.1. Теория функционала плотности | 27 |
| 3.1.1. Приближение локальной электронной плотности | 28 |
| 3.1.2. Приближение обобщенного градиента электронной плотности | 29 |
| 3.1.3. Гибридные методы | 31 |
| 3.2. Физико-химические характеристики молекулы | 34 |
| 3.2.1. Дипольный момент, поляризуемость и первая гиперполяризуемость | 36 |
| 3.2.2. Квадрупольный момент | 37 |
| 3.2.3. Потенциал ионизации и сродство к электрону | 38 |
| 3.2.4. «Вертикальное» и «адиабатическое» сродство к протону | 40 |
| 3.2.5. Химические сдвиги в спектрах ЯМР | 41 |
| 4. ПРОТОТРОПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ ВАНИЛИНА | 43 |
| 4.1. Молекулярные формы ванилина | 43 |
| 4.2. Электронодонорные и электроноакцепторные свойства бензоидных и хиноидных таутомеров ванилина | 52 |
| 4.3. Электрооптические свойства таутомеров ванилина | 55 |
| 4.4. Таутомерия аквакомплексов ванилина | 58 |

| | |
|--|-----|
| 5. ПРОТОТРОПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ ВОССТАНОВЛЕННЫХ ФОРМ АНТРАХИНОНА | 65 |
| 5.1. Структура и электронодонорные свойства 9,10-дигидроксиантрацена и 9-гидроксиантрона | 65 |
| 5.2. Структура и электронодонорные свойства 9-гидроксиантрацена и 9-антрона | 71 |
| 6. ПРОТОТРОПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ 4,5-ДИГИДРОКСИ-1,8- БИС(ДИМЕТИЛАМИНО)НАФТАЛИНА | 74 |
| 6.1. Молекулярные формы 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталина | 74 |
| 6.2. Электрооптические свойства цвиттер-ионных форм 4,5-дигидрокси-1,8- бис(диметиламино)нафталина | 78 |
| 6.3. Сродство к протону малополярных и цвиттер-ионных форм 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталина | 80 |
| 7. ВЫРОЖДЕННАЯ И КВАЗИВЫРОЖДЕННАЯ ТАУТОМЕРИЯ | 83 |
| 7.1. Структура и электрооптические свойства комплекса катиона ВН_2^+ с 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталином | 83 |
| 7.2. Энантиомеры 8-оксо-4,4а,5,8-тетрагидронафт-1-ола | 86 |
| 7.3. Вырожденная валентная таутомерия производных бульвалена | 88 |
| 7.4. Валентная таутомерия дейтеробарбаралона | 89 |
| 8. ТАУТОМЕРИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ БУЛЬВАЛЕНА | 93 |
| 8.1. Сочетание прототропной и валентной таутомерии гидрокси- и оксо- производных бульвалена $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$ | 93 |
| 8.2. Энергетические барьеры таутомерных превращений и относительные энергии таутомеров гидроксибульвалена в щелочной среде | 98 |
| 8.3. Валентная таутомерия и изомеризация аддуктов дедигидробульвалена с фураном | 101 |
| 8.4. Структура и относительные энергии гипотетических производных циклогекса-1,3,5-триена, содержащих бульваленовые и барбараленовые фрагменты | 108 |

| | |
|---|-----|
| 9. ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЯ 1,2,3-ОКСАДИАЗОЛОВ И α-ДИАЗОКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ | 111 |
| 9.1. Физико-химические свойства бензо-1,2,3-оксадиазола и 6- диазоциклогекса-2,4-диен-1-она в вакууме, в апротонных и в кислых средах | 111 |
| 9.2. Стабилизация 1,2,3-оксадиазольного цикла в производных нафталина и антрацена | 113 |
| 9.3. Сочетание кольчато-цепной и валентной таутомерии α-дiazокарбонильного производного бульвалена | 116 |
| 9.4. Структура и электрические свойства 3,6-бис(дiazо)циклогексан-1,2,4,5- тетраона, 2,4,6-трис(дiazо)циклогексан-1,3,5-триона и родственных соединений | 120 |
| 9.5. Таутомерия гипотетических производных циклогекса-1,3,5-триена, содержащих оксадиазольные и diaзокарбонильные фрагменты | 128 |
| ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ | 131 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 134 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Таутомерия является одним из важнейших явлений в химии и биологии, поскольку именно таутомерия может быть решающим фактором, определяющим скорость физико-химического процесса и его конечные продукты.

Таутомерные превращения, сопровождаемые изменением структурных и физико-химических характеристик вещества, являются предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований. Несмотря на современные возможности экспериментальных методов, изучение физико-химических свойств компонентов таутомерных систем оказывается сложной задачей. Её решению могут способствовать квантовохимические расчеты относительных энергий таутомеров, барьеров взаимопревращений, структурных параметров, дипольных и квадрупольных моментов, поляризуемостей и гиперполяризуемостей, удельного вращения поляризованного света, потенциалов ионизации и сродства к электрону, сродства к протону, энергий электронного возбуждения и других характеристик таутомерных молекул.

Большой интерес представляет квантовохимическое моделирование новых таутомерных систем и прогнозирование их физико-химических свойств, а также возможности контролируемого изменения этих свойств.

Исследуемые в настоящей работе соединения имеют применение и представляют интерес для различных отраслей промышленности, медицины и органического синтеза. Ввиду то, что таутомерные превращения этих соединений изучены недостаточно или вообще не были исследованы ранее, представляется актуальным изучение физико-химических особенностей, сопровождающих такие превращения.

Цель работы. Основной целью работы являлось квантовохимическое исследование структурных, энергетических и физико-химических характеристик компонентов таутомерных систем в газовой фазе и в растворе.

С помощью наиболее популярных функционалов DFT и модели поляризуемого континуума (PCM) для ряда гидрокси- и карбонилсодержащих соединений решаются следующие задачи:

1. Вычислить и сопоставить структурные и электронные характеристики таутомерных ароматических и хиноидных форм ванилина, взаимопревращающихся вследствие межмолекулярного обмена протонами.
2. Рассчитать структурные параметры и потенциалы ионизации таутомерных ароматических и хиноидных восстановленных форм антрахинона в газовой фазе и водном растворе.
3. Дать количественное описание протон-акцепторных свойств малополярных и цвиттер-ионных таутомеров 4,5-дигидроксипроизводного «протонной губки». Оценить возможность использования цвиттер-ионных таутомеров в качестве нелинейно-оптических сред, генерирующих вторую гармонику.
4. Выполнить расчеты «вырожденных» таутомерных систем, характеризуя их хиральные компоненты расчетными величинами удельного вращения поляризованного света.
5. Исследовать прототропную таутомерию бульваленола и соответствующего кетона, сочетающуюся с обратимыми перегруппировками его полициклической системы. Рассчитать изменение барьеров этих перегруппировок вследствие переноса протона или его полного отрыва.
6. Осуществить компьютерное моделирование таутомерных систем с осциллирующими связями в центральном циклогекса-1,3,5-триеновом фрагменте.
7. Рассчитать относительные энергии полициклических 1,2,3-оксадиазолов и соответствующих диазокарбонильных таутомеров, а также энергетические барьеры их взаимопревращений.
8. Исследовать «вырожденную» таутомерию гипотетических аддуктов дедигидробульвалена и фурана в сочетании с валентной перегруппировкой полициклической системы. Определить структуры промежуточных

продуктов реакций и рассчитать энергетические барьеры таутомерных превращений.

Методы исследования. Исследования выполнены квантовохимическими методами теории функционала плотности (DFT) с использованием компьютерной программы GAUSSIAN. Учет влияния растворителя осуществлялся в рамках модели поляризуемого континуума (PCM).

Научная новизна. Для ряда гидрокси- и карбонилсодержащих соединений впервые выполнены квантовохимические расчеты разнообразных физико-химических характеристик в газовой фазе и в растворах. Впервые показана возможность осцилляции длин связей в центральном циклогекса-1,3,5-триеновом фрагменте полициклических систем вследствие их таутомерных превращений. Предложен квантовохимический критерий, отличающий «протонные губки» от других оснований Брэнстеда.

Практическая значимость. Показана эффективность современных квантовохимических методов в исследовании таутомерных систем. Предсказаны химические соединения с высокими гиперполяризуемостями, перспективные для создания нелинейных оптических сред, генерирующих вторую гармонику лазерного излучения.

Степень достоверности. Высокая степень достоверности полученных результатов подтверждена квантовохимическими расчетами структуры и физико-химических свойств ряда химических соединений, для которых имеются надежные экспериментальные данные.

Личный вклад автора. Все квантовохимические расчеты, результаты которых представлены в диссертации, выполнены автором самостоятельно.

Положения, выносимые на защиту.

1. Сопоставление физико-химических характеристик таутомерных форм ванилина, в частности, потенциалов ионизации и сродства к электрону в газовой фазе и водном растворе.
2. Оценка протон-акцепторных свойств малополярных и цвиттер-ионных таутомеров 4,5-дигидроксипроизводного «протонной губки» в газовой фазе

и растворе, а также эффективности генерации ими второй гармоники лазерного излучения.

3. Изменение энергетических барьеров перегруппировок бульваленола вследствие переноса протона и его полного отрыва от молекулы.
4. Структуры гипотетических циклогекса-1,3,5-триеновых производных с осциллирующими связями в центральном цикле.
5. Удельное вращение поляризованного света как единственная отличительная характеристика «вырожденных» таутомеров.

Апробация работы. Основные результаты диссертации доложены на 5 научных конференциях.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 13 статей в журналах из списка ВАК и 5 тезисов докладов:

1. Семенов С. Г., Макарова М. В. Квантовохимическое исследование молекулярных форм ванилина // ЖОХ. – 2010. – Т. 80. – С. 1487-1493.
2. Семенов С. Г., Макарова М. В. 1,2,3-Оксадиазольные циклы в ароматических соединениях: квантовохимическое исследование // ЖОХ. – 2011. – Т. 81. – С. 1208-1210.
3. Семенов С. Г., Макарова М. В. Квадрупольная поляризация молекул диазокарбонильных соединений растворителем: квантовохимическое исследование // ЖОХ. – 2011. – Т. 81. – С. 1465-1472.
4. Семенов С. Г., Макарова М. В. Квантовохимический расчет электрооптических свойств таутомеров ванилина // ЖОХ. – 2012. – Т. 82. – С. 443-446.
5. Семенов С. Г., Макарова М. В. Таутомеры 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталина и родственные борсодержащие соединения: квантовохимическое исследование // ЖОХ. – 2012. – Т. 82. – С. 820-827.
6. Семенов С. Г., Макарова М. В. «Вертикальное» и «адиабатическое» сродство к протону // ЖОХ. – 2012. – Т. 82. – С. 1033-1034.

7. Семенов С. Г., Макарова М. В. Квантовохимическое исследование таутомерии бульвалена, бульваленола и соответствующего кетона // ЖОХ. – 2012. – Т. 82. – С. 1490-1496.
8. Семенов С. Г., Макарова М. В. Квантовохимическое исследование полициклических производных циклогекса-1,3,5-триена // ЖОХ. – 2013. – Т. 83. – С. 695-696.
9. Семенов С. Г., Макарова М. В. О возможности осцилляций равновесных длин связей в производных циклогекса-1,3,5-триена // ЖОХ. – 2013. – Т. 83. – С. 1397-1398.
10. Семенов С. Г., Макарова М. В. О вырожденной таутомерии // ЖОХ. – 2013. – Т. 83. – С. 2048-2050.
11. Семенов С. Г., Макарова М. В. Квантовохимическое исследование α -дiazокарбонильных производных бульвалена и родственных гетероциклических соединений // ЖОрХ. – 2014. – Т. 50. – С. 450-452.
12. Семенов С. Г., Макарова М. В. Квантовохимическое исследование таутомеров восстановленных форм антрахинона // ЖОХ. – 2014. – Т. 84. – С. 750-754.
13. Семенов С. Г., Макарова М. В. Квантово-химическое исследование продуктов и гипотетических интермедиатов дегидробромирования бромбульвалена в фуране // ЖОрХ. – 2014. – Т. 50. – С. 1021-1023.
14. Макарова М. В., Семенов С. Г. Квантовохимическое исследование молекулярных форм ванилина // IV Научная конференция студентов и аспирантов Химического факультета СПбГУ. СПб. – 2010. – С. 189-191.
15. Макарова М. В., Семенов С. Г. Квантово-химическое исследование 1,8-бис(диметиламино)нафталина и родственных соединений // V Всероссийская конференция студентов и аспирантов «Химия в современном мире». СПб. – 2011. – С. 484-485.
16. Макарова М. В., Семенов С. Г. Квантовохимическое исследование 1,2,3-оксадиазолов и родственных diaзокарбонильных соединений //

V Международный симпозиум «Химия алифатических diaзосоединений: достижения и перспективы». СПб. – 2011. – С. 80-81

17. Макарова М. В. Квантовохимическое исследование возможности флуктуации связей в производных циклогекса-1,3,5-триена // VII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013», Физическая химия. СПб. – 2013. – С. 183-184.
18. Макарова М. В. Существует ли дедигидробульвален? // Биоорганическая и медицинская химия. Металлоорганическая и координационная химия. Современный химический катализ и моделирование химических процессов. VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев-2014». СПб. – 2014. – С. 289.

1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ТАУТОМЕРИИ

Термин «таутомерия» впервые упоминается в 1885 году в работах Лаара [1-2]. К тому времени было получено много соединений, чьи структура и свойства не могли быть описаны в рамках существовавших на тот момент представлений классической структурной химии. Пытаясь объяснить неоднозначность в строении веществ, Лаар предположил наличие нескольких формальных структур, для которых характерна неопределенность положения одного атома водорода и, по крайней мере, одной двойной связи. Он полагал, что такие структуры нельзя полностью разделить, поскольку между ними отсутствует реальное равновесие. Структуры представляли собой крайние положения атомного колебания в одной молекуле. Способность вещества реагировать по двум или более направлениям расценивалась как результат непрерывной внутримолекулярной осцилляции отдельных атомов вещества. Такое явление Лаар назвал таутомерией.

Большой вклад в развитие представлений о таутомерии внес Бутлеров [3-5]. Вскоре после открытия явления изомерии, Бутлеров установил, что вещество определенного состава и молекулярного веса существует в виде равновесной смеси двух или нескольких изомеров, легко переходящих друг в друга, то есть имеет место явление динамического равновесия между изомерами. Предпосылками послужили динамические представления Кекуле о строении бензола, выдвинутые в 1872 году для объяснения отсутствия двух изомерных орто-замещенных производных бензола. Согласно представлениям Кекуле, в результате быстрой осцилляции все шесть связей в бензоле становятся одинаковыми.

Термин таутомерия, введенный Лааром, используется до настоящего времени для описания подобных явлений, однако представления Лаара были отвергнуты в 1911 году, когда удалось разделить давно известное таутомерное вещество – ацетоуксусный эфир на его кетонную и енольную формы. С 1911 года явление таутомерии рассматривается с позиции Бутлерова как обратимое взаимопревращение изомеров.

Таутомерия – подвижное равновесие между взаимопревращающимися структурными изомерами [6]. Взаимопревращение между изомерами (таутомерами) сопровождается разрывом одних и образованием других связей и, в большинстве случаев, переносом атома или группы атомов, посредством как внутри-, так и межмолекулярных перегруппировок. В зависимости от мигрирующей группы различают катиотропию, аниотропию и другие виды таутомерии. Таутомерия, сопровождаемая раскрытием и замыканием цикла, называется кольчато-цепной таутомерией. Таутомерные превращения, происходящие без миграции атома или группы атомов, относят к валентной таутомерии [7].

Таутомерия – это явление, и проявляется оно в зависимости от физико-химических условий. Взаимопревращения между таутомерами возможны в газовой фазе, растворах и твердом состоянии. На возможность этого явления оказывают влияние температура, излучение, рН среды и свойства растворителя [8-10]. Одна и та же реакция при нормальных условиях может являться необратимой перегруппировкой, а при высоких температурах рассматриваться как обратимое таутомерное превращение [7]. Для того чтобы отличать таутомерные превращения от необратимых изомерных перегруппировок при нормальных условиях разность энергий таутомеров не должна превышать 8 – 9 ккал/моль, а энергия активации внутримолекулярного взаимопревращения – 25 ккал/моль [7, 11]. Часто разность энергий превышает предельное значение, и экспериментально можно наблюдать лишь энергетически более выгодные таутомеры. Однако, в этом случае скорость таутомерного взаимопревращения можно понизить, меняя растворитель и температуру. Таким образом, приведенные значения являются весьма условными.

В условиях термодинамического равновесия для сосуществования таутомеров в сопоставимых концентрациях необходимо достаточно малое различие их энергий. Если энергии таутомеров совпадают, говорят о вырожденной таутомерии [12-13].

В качестве примера вырожденной прототропной таутомерии приводят перемещение подвижного водорода между атомами кислорода несимметричной

внутримолекулярной водородной связи в *цис*-еноле малонового диальдегида (3-гидроксипроп-2-ен-1-але), изображенного на рисунке 1, а в качестве примера вырожденной валентной таутомерии – $(10!/3) = 1209600$ таутомеров бульвалена [14-16]. В этих молекулах, однако, в результате внутримолекулярных реакций не происходит взаимопревращение структурных изомеров [7]. Например, водородный сдвиг в молекуле 3-гидроксипроп-2-ен-1-аля или перегруппировка бульвалена по Коупу в сочетании с соответствующими поворотами молекулы в действительности представляют собой операции симметрии, оставляющие равновесную ядерную конфигурацию молекулы и ее структурную формулу неизменными [17].¹



Рисунок 1. Структурные формулы 3-гидроксипроп-2-ен-1-аля (а) и бульвалена (б)

Таутомерия сопровождается переносом атома или группы атомов от одной части молекулы к другой. В результате переноса происходит существенная перестройка структуры молекулы и, как следствие, меняются ее физико-химические свойства, исследование которых представляет большой интерес.

В то время как процессам таутомерных превращений веществ посвящено огромное количество экспериментальных и теоретических работ [18], ощущается нехватка сведений о структуре и свойствах конкретных компонентов таутомерных систем. Информация такого рода необходима при интерпретации экспериментальных данных о химических процессах, в которых участвуют вещества, способные подвергаться таутомерным превращениям. Для описания характеристик таутомера требуется его индивидуальное выделение. Поскольку выделение таутомерных компонентов, в особенности тех, чье содержание ничтожно, является весьма сложной, а порой неразрешимой задачей, то сведений о свойствах того или иного таутомера мало. Наиболее часто таутомеры

¹ По отдельности эти операции, подобно повороту на $360^\circ/n$ вокруг оси C_n или отражению в ортогональной ей плоскости при симметрии S_n , не являются операциями симметрии.

сосуществуют в растворе, и если даже удастся выделить конкретный таутомер, то чаще всего это возможно путем кристаллизации. Измеренные свойства таутомера, находящегося в твердой фазе в таком случае могут существенно отличаться от соответствующих свойств растворенного вещества.

К числу таких свойств относятся следующие физико-химические свойства:

1. Относительные энергии молекул и молекулярных ионов.
2. Частоты и формы колебаний, интегральные интенсивности полос ИК спектров.
3. Атомные заряды, дипольные и квадрупольные моменты.
4. Статические поляризуемости и первые гиперполяризуемости.
5. Электронные спектры (энергии возбуждения и силы осцилляторов).
6. «Вертикальные» и «адиабатические» потенциалы ионизации.
7. «Вертикальное» и «адиабатическое» сродство к электрону.
8. «Вертикальное» и «адиабатическое» сродство к протону.
9. Химические сдвиги в спектрах ЯМР.
10. Энергии поляризационной стабилизации молекулярных ионов, диполей и квадруполь в растворе.
11. Энергетический эффект изотопного замещения (для квазивыврожденных таутомеров).
12. Удельное вращение плоскости поляризации света хиральными таутомерами.

2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе рассмотрены случаи таутомерии, осложненные сочетанием нескольких типов таутомерных превращений (прототропной, валентной, кольчато-цепной), а также конформационные преобразования, взаимное превращение ароматической системы в хиноидную и хиноидной в ароматическую, ионизация. Поскольку примеров таких систем может быть огромное множество, было решено ограничиться рассмотрением лишь систем, содержащих гидроксильные и карбонильные группы.

2.1. Ванилин

В молекуле ванилина перенос протона от гидроксильной группы к формильному кислороду (прототропная таутомерия) сопровождается преобразованием ароматической бензоидной структуры ванилина в *n*-хиноидную структуру, а перенос протона к атомам углерода цикла порождает *o*-хиноидную структуру. Поскольку атомы кислорода, обменивающиеся протоном, находятся в противоположных концах молекулы и разделены углеродным циклом, можно предположить либо межмолекулярный перенос протона между соседними молекулами в кристалле, либо участие в процессе протонного растворителя. В газовой фазе такой процесс представляется маловероятным. Вследствие изменения структуры меняются физико-химические свойства молекулы.

Интерес к электронному строению и реакционной способности ванилина обусловлен изучением механизмов делигнификации, лигнификации и катализа щелочной варки древесины [19-24], высокой эффективностью генерации ванилином второй гармоники лазерного излучения [25], а также его антикоррозийной способностью [26-27]. Исследованию экспериментально наблюдаемой бензоидной формы ванилина (3-метокси-4-гидроксибензальдегида) посвящено немало работ, в том числе и теоретических. Квантовохимическими методами B3LYP/6-31G*, B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G* и MP2/6-31G* были определены относительные энергии конформеров

бензоидной формы ванилина (рисунок 2.1) в вакууме [28]. В работе [29] исследована дифракция электронов в парах ванилина, методом MP2/6-31G** вычислены относительные энергии и равновесные параметры двух доминирующих конформеров его бензоидной формы (а и б на рисунке 2.1), стабилизированных водородной связью $O-H_{ac} \cdots O$, и осуществлена подгонка этих параметров под экспериментальные данные ЭД. В работе [30] разность энергий этих конформеров была оценена с помощью спектроскопии в сверхзвуковой струе и квантохимическими методами B3LYP, MP2 и M05-2X, с помощью которых также были вычислены значения свободной энергии активации конформационных переходов.

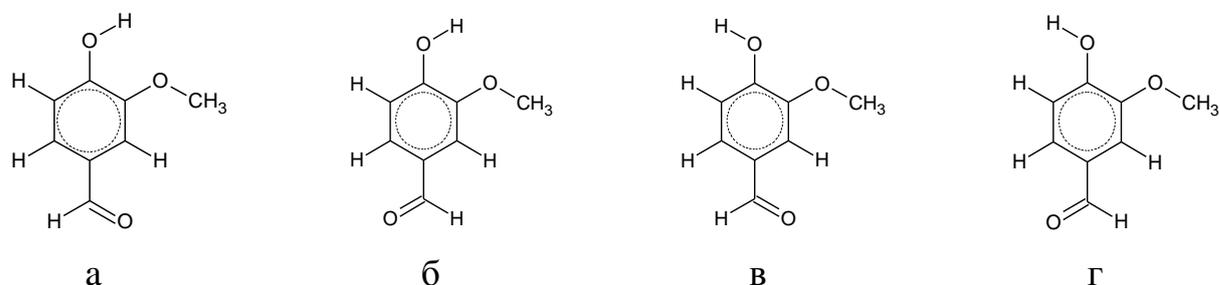


Рисунок 2.1. Конформеры бензоидной формы ванилина

Исследование монокристаллов ванилина (3-метокси-4-гидроксibenзальдегида) показало высокую эффективность преобразования ими лазерного излучения с длиной волны 1060 нм (и энергией инфракрасного кванта 27 ккал/моль) в видимое излучение с длиной волны 530 нм [25]. По эффективности генерации второй гармоники ванилин превосходит *m*-нитроанилин, используемый в качестве эталона при оценке материалов с нелинейными оптическими свойствами [25, 31-32].

Высокая гиперполяризуемость ванилина объясняется сочетанием в молекуле электронодонорного фенольного и электроноакцепторного формильного фрагментов. В кристалле молекулы ванилина образуют цепи с межмолекулярными водородными связями $O-H_{ac} \cdots O$, и симметрия кристалла [33] оказывается достаточно низкой, чтобы присущая молекулам первая гиперполяризуемость могла проявиться в его нелинейных оптических свойствах [25, 31].

В работах [26-27] изучена антикоррозийная способность ванилина. Находясь на поверхности алюминия, адсорбированные молекулы ванилина создают защитную пленку, препятствующую взаимодействию поверхности металла с агрессивной внешней средой [26]. Исследование коррозии меди в растворах кислот выявило необычную особенность повышения антикоррозийной эффективности ванилина с ростом температуры, тогда как эффективность других ингибиторов снижалась, ввиду смещения равновесия в сторону процессов десорбции молекул с поверхности металла [27]. При низких температурах эффективность ванилина была ниже по сравнению с другими ингибиторами. Для интерпретации адсорбции ингибиторов на поверхности металла авторы использовали энергии высшей занятой (HOMO) и низшей свободной (LUMO) орбиталей, вычисленные квантовохимическим методом B3LYP/6-31G*. Энергии HOMO и LUMO (фактически потенциал ионизации и сродство к электрону в рамках теоремы Купманса) определяют мягкость молекулы: чем она выше, тем эффективнее адсорбция. Расчетные значения энергий HOMO и LUMO молекулы 3-метокси-4-гидроксибензальдегида позволили объяснить более низкую антикоррозийную эффективность ванилина в ряду других ингибиторов при низких температурах, но не ее повышение с ростом температуры [27].

Структура хиноидной формы ванилина не была исследована. Но в работах [21-22] на основе грубой оценки структурных параметров по экспериментальным данным для родственных молекул полуэмпирическим методом CNDO/S3 были выполнены расчеты относительной реакционной способности молекулярных форм ванилина. Согласно результатам этих расчетов большей реакционной способностью должна обладать хиноидная форма.

Полностью неизученным остался вопрос влияния эффектов растворителя на соотношение бензоидной и хиноидной форм, а также на их физико-химические свойства.

2.2. Восстановленные формы антрахинона

Способность антрахинона переносить электроны и осуществлять катализ окислительно-восстановительных реакций в конденсированных средах [34-38] обуславливает интерес к структуре и физико-химическим свойствам его восстановленных форм. Присоединение пары атомов водорода к антрахинону превращает его либо в 9,10-дигидроксиантрацен, либо в таутомерный 9-гидрокси-10-оксо-9,10-дигидроантрацен (9-гидроксиантрон), структуры обоих таутомеров представлены на рисунке 2.2. Таутомерное превращение, осуществляемое посредством переноса протона, в этом случае сопровождается преобразованием бензоидной структуры в хиноидную.



Рисунок 2.2. Структурные формулы 9,10-дигидроксиантрацена (а) и 9-гидроксиантрона (б)

В статьях [37-38] молекула 9,10-дигидроксиантрацена рассматривается как элемент молекулярного переключателя, при этом авторы статей не берут во внимание возможность наличия таутомерного 9-гидроксиантрона, обладающего существенно другими свойствами, чем 9,10-дигидроксиантрацен. Не удалось найти ни одной квантовохимической работы, посвященной детальному исследованию этой таутомерной системы.

2.3. 4,5-Дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталин и его борсодержащий аналог

Проблема синтеза и физико-химического исследования 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталина возникла в связи с предположением о его высокой основности. Осуществив синтез гидробромида 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталина и обработав его эквивалентным количеством диизопропиламида лития в бинарном растворителе DMSO/циклогексан, авторы работы [39] вместо ожидавшегося малополярного 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталина (рисунок 2.3) получили цвиттер-ионный таутомер. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа продукта реакции, молекулам кристалла соответствует именно цвиттер-ионная форма [39].

Тем не менее, молекулярная форма 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталина среди прочих производных 1,8-бис(диметиламино)нафталина обсуждалась в работе [40]. Квантовохимические расчеты (B3LYP/6-31G** и B3LYP/6-311++G**), выполненные в этой работе, подтвердили высокое сродство малополярной формы к протону, превосходящее сродство 1,8-бис(диметиламино)нафталина почти на 4 ккал/моль, согласно чему авторы делают вывод о том, что 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталин является более сильной «протонной губкой», чем 1,8-бис(диметиламино)нафталин.

Протонирование 1,8-бис(диметиламино)нафталина, а также некоторых других оснований Брэнстеда сопровождается значительной структурной перестройкой, вследствие которой процессы присоединения и отщепления подвижного протона замедляются. В таких случаях говорят о сочетании высокой термодинамической основности со слабой нуклеофильностью [41] или с низкой кинетической основностью [42]. Таким образом для того, чтобы охарактеризовать вещество как «протонную губку» и дать оценку его эффективности, недостаточно рассмотреть лишь сродство к протону. Нами был предложен критерий оценки эффективности вещества как «протонной губки» [43]. Также при оценке необходимо учитывать влияние эффектов растворителя и возможность

таутомерии, сопровождающейся переносом протона и взаимопревращением малополярной и цвиттер-ионной форм 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталина. Авторами работы [40] эти обстоятельства не были приняты во внимание.

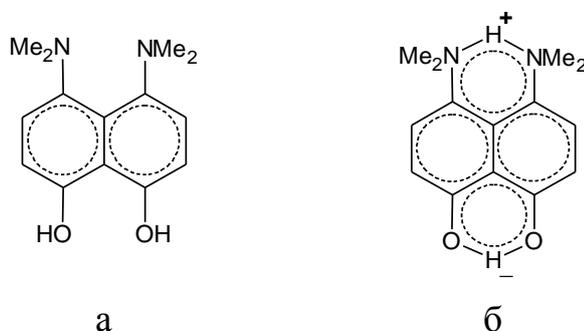


Рисунок 2.3. Малополярная (а) и цвиттер-ионная (б) формы 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталина

Бледно-желтые моноклинные кристаллы 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталина, характеризующиеся пространственной группой $P2_1/n$ и наличием четырех цвиттер-ионов в ячейке [39], из-за своей симметрии не могут обладать нелинейными оптическими свойствами и генерировать вторую гармонику лазерного излучения. Вместе с тем, в качестве нелинейной оптической среды при определенных условиях может быть использован раствор ориентированных внешним электрическим полем цвиттер-ионов. В связи с чем видится целесообразным рассмотрение электрооптических свойств цвиттер-ионной и ее малополярной форм.

Наряду с цвиттер-ионной формой 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталина представляет интерес исследование структуры и свойств гипотетического гетероциклического аналога, который получается из цвиттер-иона 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталина заменой подвижного протона между атомами азота на катион BH_2^+ . Стоит отметить также, что этот цвиттер-ион является примером истинной вырожденной прототропной таутомерии. Родственный ему аддукт катиона BH_2^+ и 1,8-бис(диметиламино)нафталина был получен и экспериментально исследован в работах [44-45].

2.4. Производные бульвалена

В настоящей работе рассмотрен ряд производных бульвалена, в которых имеет место сочетание валентной и других типов таутомерии. Бульвален (трицикло[3.3.2.0^{4,6}]дека-2,7,9-триен)² синтезирован в 1963 году Шрёдером [16] вскоре после предсказания Дёрингом [14-15] чрезвычайно интересных структурных и динамических особенностей этого углеводорода, обусловленных легкостью перегруппировки Коупа [46] и симметрией молекулы. Несмотря на неразличимость таутомеров, валентная таутомерия бульвалена доказана и исследована методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Низкотемпературный спектр протонного магнитного резонанса бульвалена при $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ состоит из двух групп сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 6:4, а высокотемпературный спектр представляет собой единственный сигнал шириной 1.5 Гц и свидетельствует о магнитной эквивалентности протонов бульвалена при температуре выше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ [14-16, 47]. Согласованное движение ядер атомов углерода и водорода в этой молекуле при достаточно высокой температуре обуславливает усреднение химического окружения каждого протона и каждого ядра углерода, и экспериментально наблюдаемые химические сдвиги сигналов ^1H и ^{13}C в высокотемпературном спектре ЯМР оказываются равными средневзвешенным значениям сигналов низкотемпературного спектра [47].³

Наличие в низкотемпературном спектре только двух групп сигналов ЯМР ^1H , то есть совпадение химических сдвигов сигналов от протонов при трехатомном цикле с химическим сдвигом сигнала протона $^1\text{H}'$, расположенного на оси симметрии молекулы можно было бы принять за доказательство взаимного превращения некоторых таутомеров и при $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однако в работе [47] было высказано предположение, что сигнал протона $^1\text{H}'$ в бульвалене из-за влияния трехатомного цикла смещен относительно сигнала протона ^1H в структурно

² Оба названия заимствованы из оригинальных работ [14-16, 47].

³ В жесткой высокосимметричной (D_{5h}) молекуле пентапризмана, изомерного бульвалену, все десять атомов С и все десять атомов Н химически эквивалентны, но спектры ЯМР ^1H и ^{13}C [48] отличны от спектров бульвалена [47].

схожем фрагменте молекулы баррелена (бицикло[2.2.2]окта-2,5,7-триена) $\text{HC}(\text{CH}=\text{CH})_3\text{CH}$ [49] и сливается с сигналами протонов при трехатомном цикле.

Экспериментальное значение энергии активации раскрытия трехатомного цикла в бульвалене находится в диапазоне 11.7 – 14.3 ккал/моль [50-55]. Относительная легкость перегруппировок бульваленового остова обуславливает интерес к производным бульвалена, соединениям – «оборотням», способным перераспределять свои связи, подстраиваясь под окружение и внешние условия [56-57].

Замена протона в молекуле бульвалена гидроксильной группой приводит к образованию гидросибульвалена. Четыре неэквивалентные позиции атомов водорода в равновесной структуре молекулы бульвалена позволяют предположить существование четырех таутомеров, а с учетом кето-енольной таутомерии, еще двух оксо-таутомеров. При взаимодействии этой системы с тяжелой водой в присутствии 0.1 N щелочи происходит замещение всех десяти атомов водорода [50], что скорее всего свидетельствует об энергетической предпочтительности оксо-таутомеров. В случае этой таутомерной системы интерес представляет влияние прототропной таутомерии, а также депротонирования на величины энергий активации перегруппировок полициклического бульваленового остова. Известно, что основания Брэнстеда способствуют перегруппировке 3-гидрокси-1,5-диенов по Коупу [58-60]. Скорость реакции при применении гидрида калия может увеличиваться в 10^{10} – 10^{17} раз [58]. С целью выявить подобную закономерность для нашей системы была исследована депротонированная форма гидросибульвалена.

Известно, что дегидробромирование бромбульвалена алкоголятом калия в фуране вместо напряженного дедигидробульвалена (а) дает циклический тример (г) и аддукт (д), который отличается от гипотетического Дильс–Альдеровского аддукта (е) [61-63]. Выделенный аддукт в кислой среде превращается в бульваленофенол (ж на рисунке 2.4), структура которого также отличается от предсказываемой (з) [61-63]. Очевидно, что столь неожиданные продукты реакций

объясняются возможностью взаимопревращений и энергетической предпочтительностью той или иной таутомерных форм.

Аддукты бульвалена с фураном являются примерами систем, в которых реализуется вырожденная валентная таутомерия.

Если говорить о дедигидробульвалене, то выделить и исследовать его авторам статей [61-63] не удалось в виду его высокой реакционной способности. Других работ, посвященных этой проблеме не было найдено. Известно лишь то, что дедигидробульвалену была приписана структура напряженного ацетилена (а), напряженные алленовые структуры (б и в на рисунке 2.4) были отвергнуты [62].

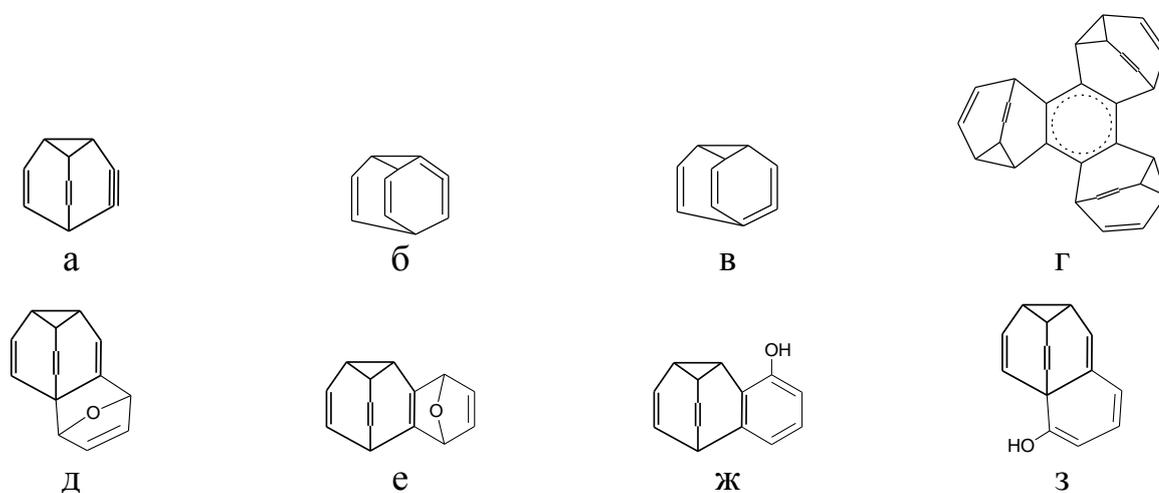


Рисунок 2.4. Структуры напряженного дедигидробульвалена (а-в), циклического тримера (г), выделенного (д) и гипотетического (е) аддуктов бульвалена с фураном, выделенного (ж) и гипотетического (з) бульваленофенола

2.5. Производные 1,3,5-циклогексатриена

В 1865 г. Кекуле предложил для молекулы бензола структурную формулу циклогекса-1,3,5-триена [64-66]. Формула с чередующимися связями указывала на неравноценность соседних связей и предусматривала возможность существования двух изомерных орто-замещенных производных бензола. Множественные попытки синтеза изомеров были безуспешными. В 1872 г. Кекуле выдвинул гипотезу о быстрой осцилляции связей в бензоле с целью сохранить предложенную им циклическую структурную формулу молекулы. В результате быстрой осцилляции шесть углерод-углеродных связей представлялись одинаковыми [66]. Экспериментального подтверждения гипотезы получить не удалось. Окончательно вопрос о структуре молекулы бензола был разрешен с помощью квантовой химии. Результатом квантовохимических расчетов явилась эквивалентность шести углерод-углеродных связей. Таким образом циклогекса-1,3,5-триеновая структура была отвергнута.

Возможность существования производных циклогекса-1,3,5-триена была доказана только в 1986 г. синтезом соединения [67], изображенного на рисунке 2.5.

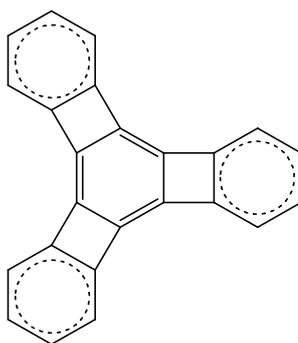


Рисунок 2.5. Синтезированное циклогекса-1,3,5-триеновое производное [67]

В диссертационном исследовании предпринята попытка моделирования первого в своем роде соединения, в котором имела бы место осцилляция связей циклогекса-1,3,5-триенового фрагмента.

2.6. α -Диазокарбонильные производные полициклических систем и их 1,2,3-оксадиазольные таутомеры

α -Диазокарбонильные соединения являются органическими соединениями с неклассической структурой, которая не может быть описана единственной структурной формулой [68]. В частности, молекулам 2,4,6-трис(диазо)циклогексан-1,3,5-триона и 3,6-бис(диазо)циклогексан-1,2,4,5-тетраона (а и б на рисунке 2.6) можно сопоставить по шесть структурных формул [69]. Все структурные формулы – цвиттер-ионные и отвечают различной локализации положительных и отрицательных атомных зарядов. Четыре карбонильные группы в молекуле 3,6-бис(диазо)циклогексан-1,2,4,5-тетраона обуславливают ее электронно-акцепторные свойства, которые проявляются при полярографическом восстановлении и при образовании в растворе (в дихлорметане) окрашенных молекулярных комплексов с нафталином, антраценом, пиреном, периленом, 1,2,4,5-тетраметоксибензолом, N,N-диметиланилином и другими донорами электронов [70].

В силу наличия центра симметрии рассматриваемые молекулы не обладают постоянными дипольными моментами. Естественно ожидать, однако, значительных мультипольных электрических моментов, обусловленных неоднородным распределением зарядов, и существенного изменения атомных зарядов и мультипольных моментов при переносе молекулы или молекулярного иона из вакуума (газовой фазы) в поляризующуюся среду (раствор или кристалл) вследствие взаимодействия с неоднородным реактивным электрическим полем, индуцированным атомными зарядами в поляризующейся среде.

История таутомерии 1,2,3-оксадиазол \rightleftharpoons α -диазокарбонильное соединение начинается с момента синтеза первого стабильного 1,2,3-оксадиазола. Незамещенный 1,2,3-оксадиазол в отличие от других оксадиазолов неустойчив и изомеризуется в формилдiazометан [71-72]. Вместе с тем, по мнению авторов работ [73-74], подтвержденным квантовохимическим исследованием [75], 1,2,3-оксадиазольный цикл стабилизируется при его конденсации с бензольным

циклом, и бензо-1,2,3-оксадиазол преобладает над 6-дiazоциклогекса-2,4-диен-1-оном (рисунок 2.6) в газовой фазе. Энергетическая предпочтительность молекул в газовой фазе составляет 1 ккал/моль. В полярном растворителе преобладает 6-дiazоциклогекса-2,4-диен-1-он [74].

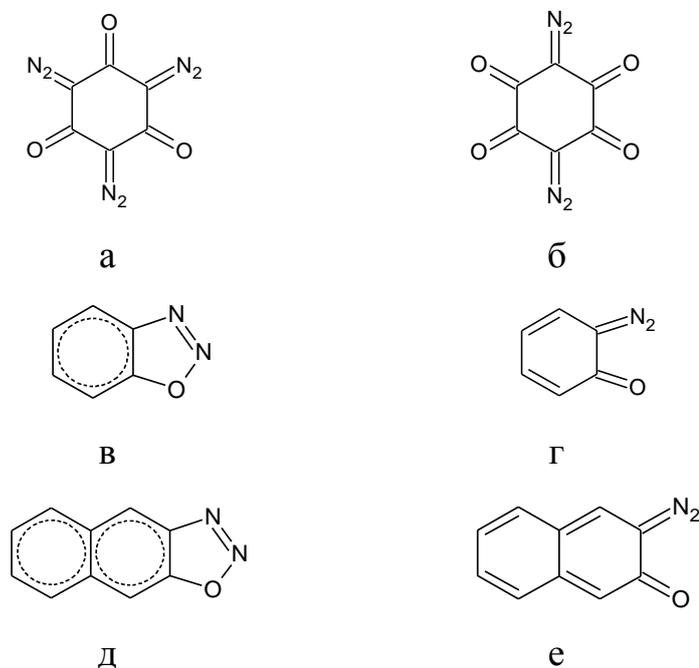


Рисунок 2.6. 2,4,6-Трис(дiazо)циклогексан-1,3,5-трион (а); 3,6-бис(дiazо)циклогексан-1,2,4,5-тетраон (б); бензо-1,2,3-оксадиазол (в); 6-дiazоциклогекса-2,4-диен-1-он (г); нафта-1,2,3-оксадиазол (д) и его таутомер (е)

Аналогичные взаимопревращения претерпевает таутомерная система (д) \rightleftharpoons (е). В свободном состоянии и неполярном растворителе преобладает 1,2,3-оксадиазольная форма, в полярном растворителе происходит раскрытие оксадиазольного цикла [76].

В кандидатской работе исследованы гипотетические структуры с 1,2,3-оксадиазольными циклами, стабильность которых сохраняется в полярном, апротонном растворителе. Также рассмотрена возможность стабилизации 1,2,3-оксадиазольного цикла при его конденсации с бульваленовым остовом и влияние быстрых перегруппировок в нем на стабильность этого цикла. Структурные и некоторые физико-химические особенности этих систем были изучены впервые.

3. МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

3.1. Теория функционала плотности

Традиционные методы квантовой химии, в основе которых лежит метод Хартри-Фока и представление о многоэлектронной волновой функции, способны дать достоверные сведения о структуре и физико-химических характеристиках исследуемой системы, при условии полного учета энергии корреляции. К сожалению, в настоящее время расчеты столь высокого уровня сложности возможны лишь для систем, содержащих малое число атомов. Альтернативу составляют методы, основанные на теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT), которые приобрели большую популярность в настоящее время. Преимуществом этих методов является высокая точность расчетов наряду с возможностью исследования систем, состоящих из большого числа атомов при относительно небольших затратах времени и мощностей [77-79].

Главная особенность теории функционала плотности состоит в том, что состояние многоэлектронной системы определяется не многоэлектронной волновой функцией, а распределением электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, которое, в отличие от волновой функции, описывается функцией всего лишь трех пространственных координат. В теории функционала плотности функционал полной энергии $\mathcal{E}(\rho)$ имеет вид:

$$\mathcal{E}(\rho) = T_0(\rho) + \int V_0(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \mathcal{E}_{xc}(\rho) \quad (1)$$

Здесь первый член – кинетическая энергия электронов, второй – взаимодействие между электронами и ядрами, определяемое потенциалом $V_0(\mathbf{r})$ и электронной плотностью $\rho(\mathbf{r})$, третий член – кулоновское взаимодействие между электронами. Четвертое слагаемое включает обменно-корреляционную энергию $\mathcal{E}_{xc}(\rho)$.

Точное выражение для функционала обменно-корреляционной энергии $\mathcal{E}_{xc}(\rho)$ не известно. Однако существуют формулы (математические модели), позволяющие выполнять расчеты с хорошей точностью, а многообразие этих

формул и возможность различного выбора содержащихся в них параметров обуславливают многообразие методов DFT.

3.1.1. Приближение локальной электронной плотности

В рамках приближения локальной плотности (Local Density Approximation, LDA [77-79]) электронная система рассматривается как однородный электронный газ с обменно-корреляционной энергией:

$$\mathcal{E}_{XC}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho) d\mathbf{r} \quad (2)$$

где $\varepsilon_{XC}(\rho)$ – обменно-корреляционная энергия, приходящаяся на частицу однородного электронного газа с плотностью $\rho(\mathbf{r})$. Функционал $\varepsilon_{XC}(\rho)$ можно представить в виде суммы обменного и корреляционного вкладов:

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad (3)$$

Выражение для обменной энергии в приближении LDA впервые было предложено Дираком [80]:

$$\varepsilon_X^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

$$\mathcal{E}_X^{LDA} = C_X \int \rho^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r} \quad (5)$$

$$C_X = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$$

Для систем с неспаренными электронами имеет место приближение локальной спиновой плотности (Local Spin Density Approximation, LSDA [77-79]). Обменно-корреляционная энергия \mathcal{E}_{XC} представляется как функционал локальных электронно-спиновых плотностей ρ_{\uparrow} и ρ_{\downarrow} :

$$\mathcal{E}_{XC}^{LSDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) d\mathbf{r} \quad (6)$$

С учетом спиновой поляризации выражение для обменного функционала имеет вид:

$$\mathcal{E}_X^{LSDA} = -2^{\frac{1}{3}} C_X \int \left(\rho_{\uparrow}^{\frac{4}{3}} + \rho_{\downarrow}^{\frac{4}{3}} \right) d\mathbf{r} \quad (7)$$

Корреляционная энергия однородного электронного газа вычисляется по различным аналитическим интерполяционным формулам. Функционал

корреляционной энергии \mathcal{E}_c^{VWN} , полученный группой авторов (Vosko, Wilk, Nusair [81]), наиболее популярен. Среди его разновидностей известен корреляционный функционал PW92 (Perdew, Wang [82]).

Функционал LDA был предложен для кристаллов и плохо работает для молекулярных систем, недооценивая обменную энергию (примерно 10%) и переоценивая корреляционную энергию (до 100%). Энергию разрыва связи он переоценивает в среднем на 1 эВ [78, 83].

3.1.2. Приближение обобщенного градиента электронной плотности

Более точных результатов удается добиться при использовании методов градиентной коррекции (Generalized Gradient Approximation, GGA [77-79]). В рамках этого приближения обменно-корреляционная энергия \mathcal{E}_{XC} является функцией не только спиновой плотности $\rho(\mathbf{r})$, но и ее производных. Тем самым принимается во внимание неоднородность электронной плотности системы.

Выражения для обменной энергии могут иметь вид нелокальных поправок к LDA функционалам:

$$\mathcal{E}_X^{GGA} = \mathcal{E}_X^{LDA} - \sum_{\sigma} F(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{v} \quad (8)$$

где

$$s_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{|\rho_{\sigma}(\mathbf{r})|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r})} \quad (9)$$

Обменная поправка может быть вычислена по формуле Веке [84]:

$$F^{B88} = \frac{\beta s_{\sigma}^2}{1 + 6\beta s_{\sigma} / \text{sh } s_{\sigma}} \quad (10)$$

Параметр $\beta = 0.0042$ в формуле (10) подобран таким образом, чтобы воспроизводить обменные энергии атомов благородных газов.

Обменный функционал PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof [85-86]) включает:

$$F^{PBE} = 1 + k \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{\mu s_{\sigma}^2(\mathbf{r})}{k}} \right) \quad (11)$$

где μ и k – константы [85].

Одним из наиболее популярных корреляционных функционалов является функционал LYP (Lee, Yang, Parr [87]):

$$\mathcal{E}_C^{\text{LYP}} = -a \int \frac{1}{\left(1 + d\rho^{-\frac{1}{3}}\right)} \left\{ \rho + b\rho^{-2/3} \left[C_F \rho^{5/3} - 2t_W + \left(\frac{1}{9}t_W + \frac{1}{18}\nabla^2\rho\right) \right] e^{-c\rho^{-1/3}} \right\} d\mathbf{r} \quad (12)$$

$$t_W(\vec{r}) = \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} - \frac{1}{8} \nabla^2\rho(\mathbf{r}) \quad (13)$$

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad (14)$$

Параметры a , b , c и d определены подгонкой результатов расчетов под экспериментальные данные для атома He [87-88].

Корреляционный функционал PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof [85]) имеет следующий вид:

$$\mathcal{E}_C^{\text{PBE}} = \mathcal{E}_C^{\text{PW92}} + \gamma \int \rho(\mathbf{r}) \ln \left\{ 1 + \frac{\beta t^2}{\gamma} \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right\} d\mathbf{r} \quad (15)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma [e^{-\mathcal{E}_C^{\text{PW92}}/\gamma} - 1]} \quad (16)$$

$$t = \frac{1}{4} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{1/6} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})^{7/6}} \quad (17)$$

где γ и β – константы.

Также был разработан ряд обменно-корреляционных функционалов m -GGA [89-91], в которые включена зависимость от вторых производных электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ и от плотности кинетической энергии $\tau(\mathbf{r})$:

$$\mathcal{E}_{\text{XC}} \approx \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{XC}}(\rho, [\nabla\rho], \nabla^2\rho, \tau) d\mathbf{r} \quad (18)$$

где

$$\tau = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (19)$$

Здесь $\varphi_i(\mathbf{r})$ одноэлектронные орбитали Кона-Шэма, которые получают решением уравнений Кона-Шэма. Минимизацией функционала $\mathcal{E}(\rho)$ получают уравнения Кона-Шэма:

$$\hat{f}^{\text{KS}}\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (20)$$

$$\hat{f}^{\text{KS}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_0(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \quad (21)$$

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta \mathcal{E}_{xc}}{\delta \rho} \quad (22)$$

где $V_{xc}(\mathbf{r})$ – обменно-корреляционный потенциал. Если пренебречь его вкладом, то уравнения Кона-Шэма сводятся к самосогласованным уравнениям Хартри-Фока [79].

Гамильтониан \hat{f}^{KS} зависит от орбиталей $\varphi_i(\mathbf{r})$, которые строятся по аналогии с хартри-фоковскими. Орбитали представляются в виде разложения по базисным функциям $\chi_a(\mathbf{r})$ (n – размер базиса):

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{a=1}^n \chi_a(\mathbf{r}) C_{ai} \quad (23)$$

Коэффициенты C_{ai} и орбитальные энергии e_i находят итерационной процедурой самосогласования:

$$\sum_{b=1}^n (F_{ab}^{KS} - e_i S_{ab}) C_{bi} = 0 \quad (24)$$

S_{ab} – интеграл перекрывания. F_{ab}^{KS} – матричный элемент одноэлектронного оператора \hat{f}^{KS} .

По сравнению с локальными функционалами при использовании методов GGA и m -GGA удается достичь значительного улучшения в определении ряда характеристик молекул [92-93]. Вместе с тем точности этих методов не достаточно для корректного описание физико-химических свойств молекул и описания их ван-дер-ваальсовых взаимодействий [94].

3.1.3. Гибридные методы

Следующую группу методов DFT составляют гибридные методы h -GGA. В выражение для обменной энергии входит вклад \mathcal{E}_X^{HF} , рассчитанный таким же образом, что и обменная энергия в методе Хартри-Фока. Поскольку величина вклада неизвестна, то ее определяют подгонкой результатов расчетов под экспериментальные данные. Вид GGA поправки определяет конкретный функционал гибридного метода. Примером гибридного функционала служит трехпараметрический функционал B3LYP [95]:

$$\mathcal{E}_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)\mathcal{E}_X^{LSDA} + a\mathcal{E}_X^{HF} + b\Delta\mathcal{E}_X^{B88} + (1 - c)\mathcal{E}_C^{VWN} + c\mathcal{E}_C^{LYP} \quad (25)$$

Константы $a = 0.20$, $b = 0.72$, $c = 0.81$ те же, что были получены при построении еще одного гибридного функционала B3PW91 путем подгонки под экспериментальные данные группы простых химических соединений [96].

В общем случае выражение трехпараметрического гибридного функционала имеет вид:

$$\mathcal{E}_{XC}^{H3} = \mathcal{E}_{XC}^{LSDA} + a(\mathcal{E}_X^{HF} - \mathcal{E}_X^{LSDA}) + b\Delta\mathcal{E}_X^{GGA} + c\Delta\mathcal{E}_C^{GGA} \quad (26)$$

Еще одну группу гибридных функционалов образуют однопараметрические функционалы:

$$\mathcal{E}_{XC}^{H1} = \mathcal{E}_{XC}^{GGA} + a(\mathcal{E}_X^{HF} - \mathcal{E}_X^{GGA}) \quad (27)$$

Весьма популярным является гибридный функционал PBE1PBE [97]:

$$\mathcal{E}_{XC}^{PBE1PBE} = \mathcal{E}_{XC}^{PBE} + a(\mathcal{E}_X^{HF} - \mathcal{E}_X^{PBE}) \quad (28)$$

В случае, когда параметр a определен подгонкой не под экспериментальные данные, а под результаты расчетов методом MP4, говорят об PBE0 функционале [97].

Замена GGA компонент на m -GGA составляющие позволяет получить еще одну группу гибридных функционалов hm -GGA, более усовершенствованную [98-100]. К числу hm -GGA методов относят функционал M06-2X (вклад точной обменной энергии 54%). Использование этого функционала позволяет достичь большей точности при расчете термодинамических и кинетических характеристик, а также нековалентных взаимодействий [99].

Если выбирать между неэмпирическими и DFT методами, то следует руководствоваться не только размером исследуемой системы, но и эффективностью расчетов этими методами родственных систем. Так, например, для ароматических молекул бензола, нафталина и антрацена методами MP2, MP3, CISD и CCSD получены ошибочные неплоские структуры, отвечающие минимумам энергии [101]. Поскольку в настоящей работе рассматриваются производные этих ароматических молекул, то использование неэмпирических методов является нецелесообразным.

Исследования, результаты которых представлены в кандидатской диссертации, выполнены с использованием наиболее популярных гибридных DFT функционалов B3LYP, PBE0 и M06-2X, которые весьма эффективны при исследовании многих физико-химических свойств веществ. В большинстве случаев различные функционалы позволяют получать близкие по точности результаты расчетов. Однако более точного описания физико-химических характеристик системы можно добиться при использовании тех функционалов, чья параметризация выполнена на основе данных о соответствующих свойствах схожих систем.

Исследуемые в диссертации характеристики требуют высокой точности расчетов, достичь которую можно при использовании достаточно полного базисного набора. Поэтому в качестве базисных функций в основном использован базисный набор cc-pVTZ [102]. В состав базиса cc-pVTZ входят корреляционно-согласованные функции Даннинга (Dunning). Буквы cc означают, что базисные функции корреляционно-согласованны, то есть приспособлены для расчетов, учитывающих электронную корреляцию. Буква p означает, что в базисный набор входят поляризующие функции. Буква T в аббревиатуре VTZ означает, что каждой орбитали валентной оболочки свободного атома соответствуют три гауссовы функции. В разложении молекулярной орбитали, число базисных функций, например, для атомов углерода C, кислорода O и водорода H равно:

$$\text{C или O: } 1(s) + 3(s) + 3*3(p) + 2*5(d) + 7(f) = 30 \text{ функций}$$

$$\text{H: } 3(s) + 2*3(p) + 5(d) = 14 \text{ функций.}$$

Исследования структурных и физико-химических свойств компонентов таутомерных систем были выполнены с помощью компьютерной программы GAUSSIAN [103-104].

3.2. Физико-химические характеристики молекулы

Таутомеры, а также изомеры, конформеры, энантиомеры и интермедиаты представляют собой различные конфигурации молекулярной системы со своим набором физико-химических свойств. Каждой устойчивой конфигурации соответствует определенный локальный минимум на поверхности потенциальной энергии. В компьютерной программе GAUSSIAN поиск минимума выполняется с использованием команды **Opt** [105-106]. Поиск равновесной конфигурации сопровождался расчетом силовых постоянных. Расчет силовых постоянных в программе GAUSSIAN требует задания команды **Freq** [105-106]. С помощью этой команды были выполнены расчеты колебательного спектра, термодинамических величин, таких как энтальпия, свободная энергия и энтропия, а также энергия «нулевых» колебаний. Отсутствие мнимых частот нормальных колебаний в спектрах исследуемых таутомеров служило доказательством того, что равновесные конфигурации соответствуют минимумам энергии.

Переход между двумя минимумами, например, таутомерное превращение б-диазоциклогекса-2,4-диен-1-она в бензо-1,2,3-оксадиазол требует преодоления некоторого энергетического барьера, перевала через седловую точку на поверхности потенциальной энергии. Конфигурация системы в этой точке отвечает переходной структуре, соответствующей паре локальных минимумов. Для определения переходной структуры использовалась команда **TS** [105-106]. Наличие одной мнимой частоты в колебательном спектре найденной равновесной структуры подтверждало то, что она действительно является переходной. Затем командой **IRC** [105-106] осуществлялась проверка соответствия найденной переходной структуры с требуемыми реагентом и продуктом реакции (таутомерного, изомерного или конформационного превращений). Энергия активации при этом вычислялась как разность энергий (с учетом энергии «нулевых» колебаний) переходной структуры и реагента.

Среди прочих физико-химических характеристик были рассмотрены дипольные и квадрупольные моменты, атомные заряды, статические

поляризуемости и гиперполяризуемости, удельное вращение поляризованного света, химические сдвиги и константы экранирования, потенциалы ионизации, сродство к электрону и протону, электронные спектры. Для расчета некоторых из них требуется задание специальных команд [105-106]. Например, для того, чтобы рассчитать удельное вращение поляризованного света хиральной молекулой [107], была использована команда **Polar=OptRot CPHF=RdFreq**. Расчет электронного спектра был задан командой **TD(NStates=X)**, где **X** – число электронных переходов [105-106].

Учет растворителя осуществлялся в рамках модели поляризуемого континуума (Polarizable Continuum Model, PCM [108-109]). Растворитель рассматривается как непрерывный, однородный диэлектрический континуум, характеризующийся заданными значениями статической и высокочастотной диэлектрических констант. Молекула растворенного вещества заключена в полость, вокруг которой находится растворитель. Полость ограничена совокупностью пересекающихся сфер, центрированных на ядрах атомов.

Часть характеристик вещества может быть получена непосредственно из выходного расчетного файла. К числу таких характеристик относятся структурные параметры, атомные заряды, удельное вращение, электронные и колебательные спектры. Остальные характеристики требуют дополнительных вычислений, которые будут описаны ниже.

3.2.1. Дипольный момент, поляризуемость и первая гиперполяризуемость

Дипольный момент молекулы (или молекулярного иона) определяется зарядами ядер Z_A и электронной плотностью $\rho(\mathbf{r})$ согласно формуле:

$$\boldsymbol{\mu} = \int \left[\sum_A Z_A \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A) - \rho(\mathbf{r}) \right] \mathbf{r} d\mathbf{r} \quad (29)$$

где Z_A – заряд ядра атома A .

В основе нелинейно-оптических явлений, возникающих при взаимодействии излучения с веществом, лежит нелинейная зависимость поляризации от напряженности электрического поля [32, 110]. В оптических средах в результате воздействия внешнего электрического поля $\boldsymbol{\varepsilon}$ изменение дипольного момента системы $\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{\varepsilon})$ выражается в виде ряда Тейлора:

$$\mu_i(\boldsymbol{\varepsilon}) = \mu_i^0 + \sum_j \alpha_{ij} \varepsilon_j + \frac{1}{2!} \sum_j \sum_k \beta_{ijk} \varepsilon_j \varepsilon_k + \frac{1}{3!} \sum_j \sum_k \sum_l \gamma_{ijkl} \varepsilon_j \varepsilon_k \varepsilon_l + \dots \quad (30)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} = \left. \frac{\partial \mu_i(\boldsymbol{\varepsilon})}{\partial \varepsilon_j} \right|_{\boldsymbol{\varepsilon}=0} \quad (31)$$

$$\beta_{ijk} = \left. \frac{\partial^2 \mu_i(\boldsymbol{\varepsilon})}{\partial \varepsilon_j \partial \varepsilon_k} \right|_{\boldsymbol{\varepsilon}=0} \quad (32)$$

Поляризуемость молекулы характеризуется главными значениями тензора поляризуемости $\boldsymbol{\alpha}$ и средним значением

$$\alpha_{av} = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) = \frac{1}{3} \text{Spur}(\boldsymbol{\alpha}) \quad (33)$$

которые не зависят от выбора системы координат. Контрольный расчет тензора поляризуемости молекулы антрацена дал среднюю поляризуемость $\alpha_{av} = 170 \text{ a.e} = 25.2 \text{ \AA}^3$ близкую к экспериментальному значению 25.3 \AA^3 [111].

Первая гиперполяризуемость является совершенно симметричным тензором третьего ранга $\boldsymbol{\beta}$. В случае плоских молекул он включает не более шести различных отличных от нуля компонент ($\beta_{xxx}, \beta_{yyy}, \beta_{xxy}, \beta_{xyy}, \beta_{xzz}, \beta_{yzz}$).

Свертыванием тензора $\boldsymbol{\beta}$ получаем вектор \mathbf{b} с компонентами:

$$b_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \quad (34)$$

$$b_y = \beta_{yyy} + \beta_{yxx} + \beta_{yzz} \quad (35)$$

$$b_z = \beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy} \quad (36)$$

Норма $|\mathbf{b}|$ характеризует величину первой гиперполяризуемости в целом, а проекция вектора \mathbf{b} на направление дипольного момента $\boldsymbol{\mu}$

$$b_{\mu} = \frac{\mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\mu}}{|\boldsymbol{\mu}|} \quad (37)$$

представляет интерес при обсуждении нелинейных оптических свойств раствора в достаточно сильном внешнем электрическом поле. Знак проекции b_{μ} определяет характер зависимости нелинейных оптических свойств поляризованного раствора от концентрации растворенного вещества с отличной от нуля первой гиперполяризуемостью, причем эта зависимость может быть не монотонной [112]. Так различие в знаках b_{μ} , характеризующих молекулы растворителя и растворенного вещества, позволяет предположить, что эффективность генерации второй гармоники раствором при увеличении концентрации сначала будет уменьшаться, а затем увеличиваться.

Расчет компонент тензоров статических поляризуемости $\boldsymbol{\alpha}$ и первой гиперполяризуемости $\boldsymbol{\beta}$ в программе GAUSSIAN был выполнен с помощью команды **Polar = EnOnly** [105-106].

3.2.2. Квадрупольный момент

Диагональные компоненты тензора квадрупольного момента \mathbf{Q} определяются в атомной системе единиц согласно формулам:

$$Q_{xx} = \int (3x^2 - r^2) \left[\sum_A Z_A \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A) - \rho(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{v} \quad (38)$$

$$Q_{yy} = \int (3y^2 - r^2) \left[\sum_A Z_A \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A) - \rho(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{v} \quad (39)$$

$$Q_{zz} = \int (3z^2 - r^2) \left[\sum_A Z_A \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A) - \rho(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{v} \quad (40)$$

Здесь x, y, z – компоненты радиус-вектора \mathbf{r} .

Компоненты тензора \mathbf{Q} , содержащиеся в выходном файле программы GAUSSIAN, мы умножали на коэффициент 3, так как в контрольном расчете системы из двух катионов лития при межъядерном расстоянии $\Delta z = 10 \text{ \AA}$ выходной

файл содержит значение Q_{zz} 160.1 Д·Å, в то время как расчет в приближении точечных зарядов дает 480.3 Д·Å.

Квадрупольный момент молекулы, не обладающей зарядом и дипольным моментом, инвариантен не только относительно инверсии, но и относительно сдвига начала координат. Квадрупольный момент centrosymmetric молекулярного иона определяется относительно его центра симметрии.

Определитель $\text{Det}(\mathbf{Q})$, след $\text{Spur}(\mathbf{Q}) = Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0$ и норма $\|\mathbf{Q}\| = [\text{Spur}(\mathbf{Q}^2)]^{1/2}$ инвариантны относительно вращения системы координат.

Электрическая анизотропия молекулы (или молекулярного иона) характеризуется нормой тензора \mathbf{Q} , которая выражается через разности главных значений тензора квадрупольного момента (Q_{xx} , Q_{yy} , Q_{zz}):

$$\|\mathbf{Q}\|^2 = Q_{xx}^2 + Q_{yy}^2 + Q_{zz}^2 = \frac{1}{3}[(Q_{xx} - Q_{yy})^2 + (Q_{xx} - Q_{zz})^2 + (Q_{yy} - Q_{zz})^2] \quad (41)$$

3.2.3. Потенциал ионизации и средство к электрону

Потенциал ионизации – энергия, необходимая для отрыва электрона. В квантовой химии различают «вертикальный» и «адиабатический» потенциалы ионизации.

Один из подходов к определению «вертикальных» потенциалов ионизации основан на использовании теоремы Купманса [113]. В рамках этого подхода величины «вертикальных» потенциалов ионизации определяются как орбитальные энергии e_i молекулярной системы, взятые с противоположным знаком и дополненные некоторой поправочной величиной [114-117]. Орбитальные энергии часто используют для оценки «вертикальных» потенциалов ионизации системы. Однако такой подход не применим для оценки «адиабатических» потенциалов ионизации и учета влияния растворителя на способность частицы, выступать в качестве донора электрона.

Альтернативный подход предполагает вычисление «вертикального» потенциала ионизации по формуле:

$$I^v(X) = E^v(X^+) - E(X) \quad (42)$$

здесь $E(X)$ – энергия при равновесной ядерной конфигурации частицы X , $E^v(X^+)$ – энергия катиона X^+ без учета релаксации ядер после мгновенного отрыва электрона от частицы X .

Выражение для «адиабатического» потенциала ионизации имеет вид:

$$I^a(X) = E(X^+) - E(X) \quad (43)$$

где $E(X)$ и $E(X^+)$ – энергии частицы и соответствующего катиона, вычисленные с учетом или без учета «нулевых» колебаний. «Вертикальный» и «адиабатический» потенциалы ионизации фенола в газовой фазе и в адипонитриле, вычисленные в рамках этого подхода, приведены в таблице 3.2.1.

Таблица 3.2.1

Энергии «вертикального» (v) и «адиабатического» (a) отрыва электрона в вакууме (I_{vac}^v , I_{vac}^a) и в адипонитриле (I_{ad}^v , I_{ad}^a), вычисленные без учета «нулевых» колебаний атомных ядер, эВ

| Метод | I_{vac}^v | I_{vac}^a | I_{ad}^v | I_{ad}^a |
|-----------------------|-------------|-------------|------------|------------|
| B3LYP | 8.45 | 8.25 | 7.50 | 5.99 |
| M06-2X | 8.70 | 8.46 | 7.71 | 6.43 |
| Эксперимент [118-119] | 8.70 | 8.51 | 7.65 | – |

Используя теорему Купманса, получаем «вертикальный» потенциал ионизации фенола в газовой фазе I_{vac}^v 6.28 эВ (B3LYP) и 7.68 эВ (M06-2X). В адипонитриле «вертикальный» потенциал ионизации I_{ad}^v фенола понижается на $\Delta\epsilon_{N/2}$ 0.07 эВ (B3LYP), что не соответствует экспериментально наблюдаемому понижению на 1 эВ [118-119].

Сродство к электрону – энергетический эффект процесса присоединения электрона. По аналогии с потенциалами ионизации различают «вертикальное» и «адиабатическое» сродство к электрону и выделяют два подхода к их оценке. В основе первого подхода лежит аналог теоремы Купманса, то есть значения «вертикального» сродства к электрону соответствуют энергиям незанятых орбитальных уровней. Недостатки подхода те же, что и при оценке потенциалов ионизации.

Более точен подход, в рамках которого «вертикальное» сродство к электрону вычисляется по формуле:

$$A^v(X) = E(X) - E^v(X^-) \quad (44)$$

где $E^v(X^-)$ – значение энергии аниона X^- без учета релаксации ядер после мгновенного присоединения электрона к частице X .

«Адиабатическое» сродство к электрону вычисляется как разность равновесных энергий частицы $E(X)$ и аниона $E(X^-)$ с учетом или без учета «нулевых» колебаний:

$$A^a(X) = E(X) - E(X^-) \quad (45)$$

Величины потенциалов ионизации и сродства к электрону как в газовой фазе, так и в конденсированной среде применимы для оценки реакционной способности молекул ванилина и восстановленных форм антрахинона, их мягкости и жесткости [120], нуклеофильных и электрофильных свойств [121-122] в различных средах. Правильная оценка мягкости молекулярных форм ванилина в водном растворе необходима для достоверной интерпретации экспериментальных данных об антикоррозийной способности его форм. Мягкость молекулы определяется согласно формуле:

$$s = 1/(I - A) \quad (46)$$

Следует ожидать, что молекулярные формы ванилина с большей мягкостью будут эффективнее адсорбироваться на поверхности металла.

3.2.4. «Вертикальное» и «адиабатическое» сродство к протону

По аналогии с «вертикальным» потенциалом ионизации, характеризующим процесс мгновенного отщепления электрона, и «адиабатическим» потенциалом ионизации, учитывающим различие равновесных структурных параметров катиона и исходной молекулы, можно различать «вертикальное» и «адиабатическое» сродство к протону (VPA и APA).

Величина APA определяется как разность энергий равновесных структур основания и сопряженной кислоты с учетом или без учета энергий «нулевых» колебаний.

$$APA = E(X) - E(X \cdot H^+) \quad (47)$$

Величину VPA естественно отождествлять с разностью энергии равновесной структуры основания и энергии неравновесной структуры сопряженной кислоты, в которой сохраняются структурные параметры основания, но положение подвижного протона отвечает условному минимуму энергии.

В случае протонирования хинуклидина $\text{HC}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N} \rightarrow \text{HC}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}^+$ вычисленная разность величин АРА 244.6 ккал/моль и VPA 241.1 ккал/моль невелика (3.5 ккал/моль). Однако для «протонной губки» 1,8-бис(диметиламино)нафталина величина АРА 255.1 ккал/моль на 20,0 ккал/моль больше величины VPA 235.1 ккал/моль, а при учете нулевых колебаний получаются величины АРА 246.9 ккал/моль (из эксперимента 246.2 ккал/моль [123]) и VPA $246.9 - 20.0 = 226.9$ ккал/моль (меньше, чем в случае хинуклидина).

3.2.5. Химические сдвиги в спектрах ЯМР

Расчет спектров ЯМР представляет наибольший интерес при изучении высокотемпературных перегруппировок бульвалена [14-16, 47] и родственного барбаралона [124]. Химические сдвиги δ определены как разности констант экранирования σ :

$$\delta = \sigma_{\text{st}} - \sigma \quad (48)$$

Стандартом (st) служит молекула тетраметилсилана $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ [125].

Некоторые сложности возникают при расчете высокотемпературных спектров флуктуирующих молекул. Отождествление свойств высокотемпературного состояния флуктуирующей молекулы со свойствами соответствующих переходных структур ошибочно.

Расчетный высокотемпературный ЯМР спектр молекулы бульвалена, в которой каждый атом углерода связан в равной степени с остальными девятью атомами углерода, и все протоны магнитно эквивалентны [47, 126-127], приведен в таблица 3.2.2.

Таблица 3.2.2

Расчетные константы экранирования и химические сдвиги при низких (*lt*) и высоких (*ht*) температурах, м.д.

| Химическое соединение | Позиция ядра | Константа экранирования | Химические сдвиги δ | |
|----------------------------|--------------|-------------------------|----------------------------|-------------------|
| | | | <i>lt</i> | <i>ht</i> |
| Спектр ЯМР ^1H | | | | |
| Бульвален | 1 | 29.53 (1) | 2.04 (1); [2.08] | 4.51 (10); [4.22] |
| | 2, 4 | 29.45 (3) | 2.12 (3); [2.08] | |
| | 3 | 25.49 (3) | 6.09 (3); [5.65] | |
| | 5 | 25.43 (3) | 6.14 (3); [5.65] | |
| Пентапризман | 1 | 28.12 (10) | 3.46 (10); [3.48] | |
| Спектр ЯМР ^{13}C | | | | |
| Бульвален | 1 | 154.5 (1) | 34.6 (1); [31.2] | 90.7 (10); [86.5] |
| | 2, 4 | 165.8 (3) | 23.2 (3); [21.1] | |
| | 3 | 55.4(3) | 133.7 (3); [128.5] | |
| | 4 | 55.3(3) | 133.8 (3); [128.3] | |
| Пентапризман | 1 | 139.5 (10) | 49.6 (10); [48.6] | |

Примечание. В круглых скобках указана относительная интенсивность сигнала; в квадратных скобках – экспериментальные химические сдвиги δ из работ [47, 126-129]

Никакая конфигурация атомных ядер в трехмерном пространстве, даже высокосимметричная равновесная ядерная конфигурация пентапризмана (рисунок 3.2.1), в которой атомы химически эквивалентны, таким условиям не удовлетворяет [17]. Вычисленный нами химический сдвиг сигнала от протонов в пентапризмате лишь на 0.02 м. д. отличается от экспериментального сдвига [129], но на 1.05 м. д. меньше расчетного сдвига сигнала от десяти протонов в высокотемпературном спектре бульвалена.

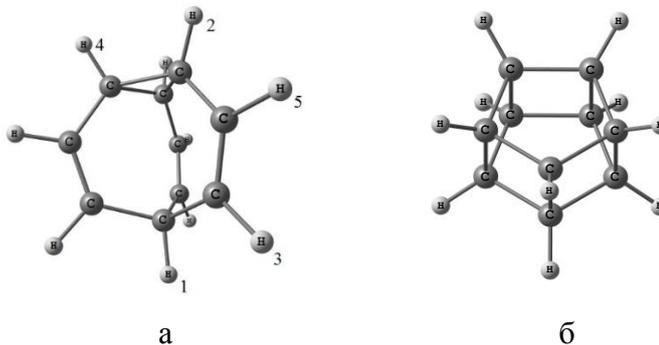


Рисунок 3.2.1. Равновесные конфигурации молекул бульвалена (а) и пентапризмана (б).

Расчетный химический сдвиг сигнала от ядер ^{13}C в пентапризмате на 1.0 м. д. больше экспериментального сдвига [128] и на 41.1 м. д. меньше расчетного сдвига сигнала от десяти ядер ^{13}C в высокотемпературном спектре бульвалена.

4. ПРОТОТРОПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ ВАНИЛИНА

4.1. Молекулярные формы ванилина

В настоящей работе методами V3LYP и M06-2X с использованием корреляционно-согласованного базисного набора cc-pVTZ выполнены квантовохимические расчеты относительных энергий, структурных параметров, дипольных моментов, частот колебаний и потенциалов ионизации ряда конформеров бензоидной (В, рисунок 4.1)⁴, *n*- и *o*-хиноидных (Q, рисунок 4.2) и депротонированной анионной форм ванилина в вакууме и в поляризующейся среде с диэлектрическими характеристиками воды.

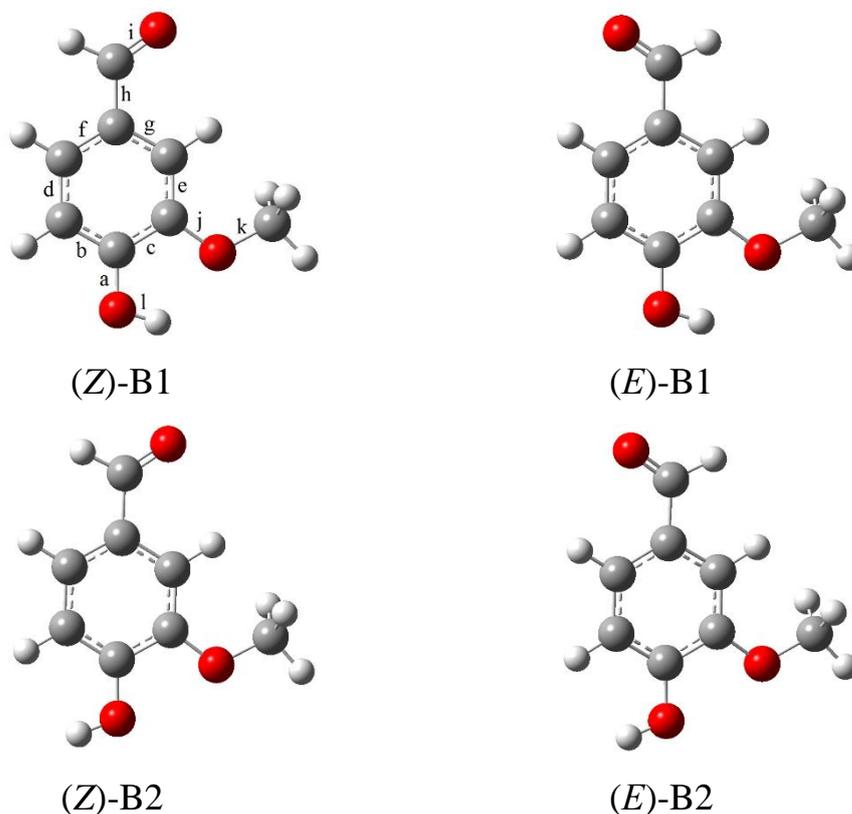


Рисунок 4.1. Конформеры бензоидной формы ванилина

⁴ Конформеры бензоидной формы, для которых в работе [28] методами V3LYP/6-31G* и MP2/6-31G* были получены существенно более высокие энергии, исключены из рассмотрения.

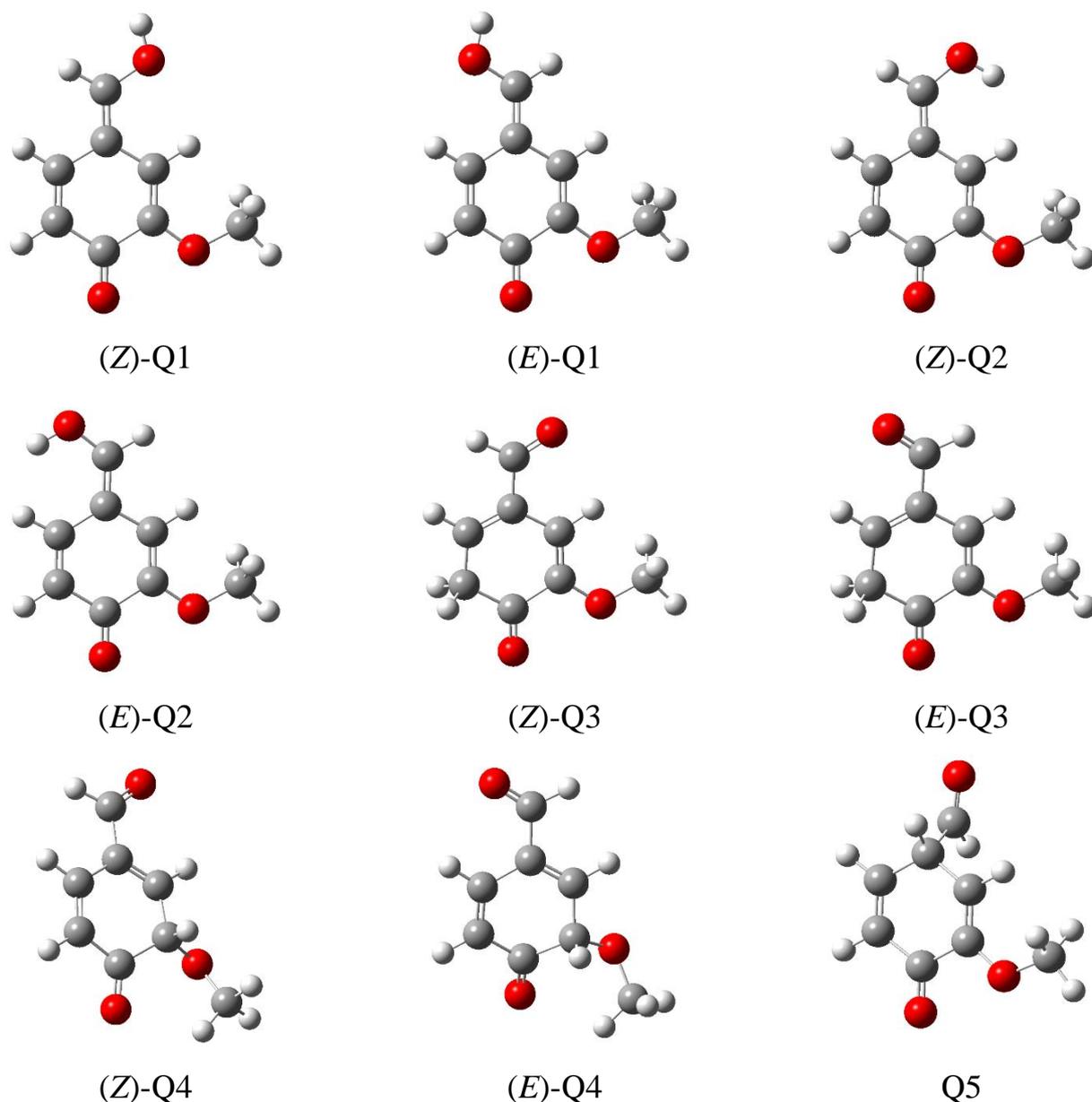


Рисунок 4.2. Конформеры хиноидных форм ванилина

Результаты расчетов однозначно указывают на энергетическую предпочтительность бензоидной формы (Z)-B1, стабилизированной внутримолекулярной водородной связью, которая в свободном состоянии молекулы характеризуется равновесным межъядерным расстоянием $H_{ac} \cdots O$ 2.084 Å и углом $O-H_{ac} \cdots O$ 114.5° (B3LYP) или $H_{ac} \cdots O$ 2.074 Å и тем же углом $O-H_{ac} \cdots O$ (M06-2X). Межъядерное расстояние $O-H_{ac}$ в конформерах B1 на 0.004 Å больше, а расчетная интегральная интенсивность полосы в ИК спектре в полтора раза выше, чем в конформерах B2. Обусловленное внутримолекулярной водородной связью

смещение волнового числа колебания O–H_{ac}, вычисленное методом B3LYP, составляет -62 см⁻¹ для (Z)-B1 и -58 см⁻¹ для (E)-B1 (таблица 4.1). Вычисленное методом M06-2X смещение волнового числа колебания O–H_{ac} составляет -68 см⁻¹ для обоих конформеров (Z)-B1 и (E)-B1.

Таблица 4.1

Вычисленные волновые числа колебания O–H_{ac} и интенсивности в ИК спектре

| Молекула | Волновое число, см ⁻¹ | | Интенсивность | |
|-------------------|----------------------------------|--------|---------------|--------|
| | B3LYP | M06-2X | B3LYP | M06-2X |
| В вакууме | | | | |
| (Z)-B1 | 3749 | 3820 | 125 | 147 |
| (E)-B1 | 3753 | 3820 | 125 | 147 |
| (Z)-B2 | 3811 | 3891 | 86 | 107 |
| (E)-B2 | 3812 | 3883 | 86 | 106 |
| В водном растворе | | | | |
| (Z)-B1 | 3739 | 3787 | 304 | 274 |
| (E)-B1 | 3740 | 3785 | 304 | 275 |
| (Z)-B2 | 3807 | 3852 | 309 | 221 |
| (E)-B2 | 3808 | 3846 | 310 | 212 |

Внутримолекулярная водородная связь понижает энергию конформера (Z)-B1 относительно конформера (Z)-B2 на 4.3 ккал/моль (B3LYP) или 4.5 ккал/моль (M06-2X). Ранее методом MP2/6-31G* получено понижение на 5.1 ккал/моль [28]. Для разрыва этой связи необходимо преодолеть энергетический барьер высотой 7.5 ккал/моль (B3LYP, рисунок 4.3). Вычисленная этим же методом высота энергетического барьера, который препятствует конформационному переходу (Z)-B1 → (E)-B1, составляет 11.0 ккал/моль. Близкие значения энергий активации были получены методом M06-2X (рисунок 4.3).

Энергия оптимальной хиноидной формы (Z)-Q1 в свободном состоянии превышает энергию оптимальной бензоидной формы свободной молекулы ванилина более чем на 21 ккал/моль. В водном растворе вследствие взаимной поляризации молекулы и растворителя эта разность для конформера (Z)-Q1 уменьшается до 14.7 ккал/моль (B3LYP) или 17.6 ккал/моль (M06-2X), а в случае (Z)-Q3 – лишь до 18.6 ккал/моль (B3LYP) или 20.6 ккал/моль (M06-2X).

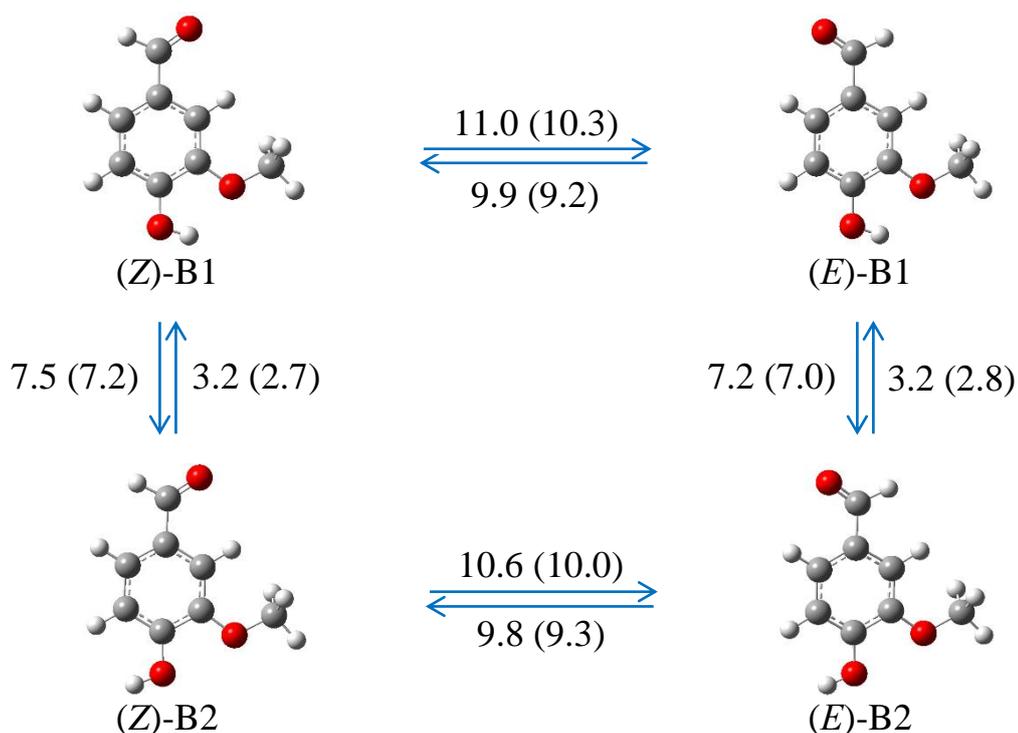


Рисунок 4.3. Энергии активации конформационных переходов бензоидных форм ванилина, вычисленные методом B3LYP (M06-2X в скобках), ккал/моль

Таким образом, обмен протоном между атомами кислорода, сопровождающийся перестройкой бензоидной структуры в *n*-хиноидную, в водной среде оказывается более предпочтительным с энергетической точки зрения, чем перенос протона и электрона из группы С–О–Н к соседнему атому углерода с образованием метиленовой группы СН₂ и *o*-хиноидной структуры молекулы. В силу малой концентрации хиноидный таутомер Q1 может проявляться лишь в реакционной способности ванилина. Энергия оптимальной *o*-хиноидной формы (Z)-Q3 в вакууме близка к энергии (Z)-Q1, а энергии хиноидных форм Q4 и Q5 заметно выше (таблица 4.2).

Интермедиатом протолитической изомеризации молекулы ванилина в растворе, очевидно, является анион депротонированного ванилина, стабилизированный неоднородным реактивным полем растворителя. Нами изучены два конформера аниона: (Z)-А и (E)-А (рисунок 4.4). Их структура наиболее благоприятна для взаимодействия с молекулами растворителя. В вакууме энергия конформера (Z)-А лишь на 2 ккал/моль выше энергии неплоского конформера, в котором метильная группа приближена к ионизованному

фенольному гидроксилу [28] (и частично экранирует его в случае межмолекулярных взаимодействий).

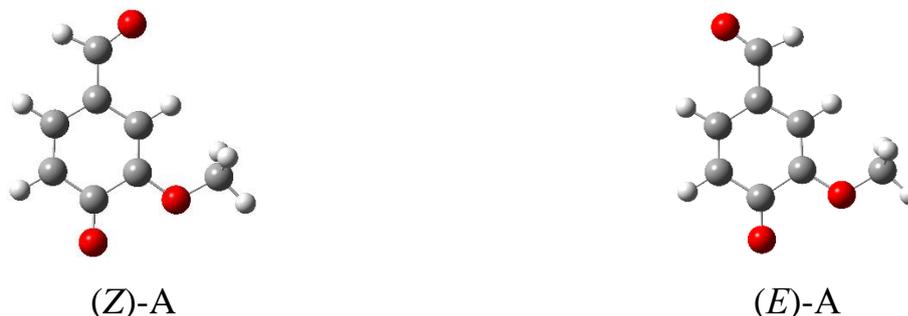


Рисунок 4.4. Конформеры депротонированной анионной формы ванилина

Таблица 4.2

Поляризационные ($E_{\text{vac}} - E_{\text{aq}}$) и относительные энергии молекулярных и ионных форм ванилина в вакууме (ΔE_{vac}) и в воде (ΔE_{aq}), ккал/моль

| Молекула | $E_{\text{vac}} - E_{\text{aq}}$ | | ΔE_{vac} | | ΔE_{aq} | |
|----------|----------------------------------|--------|-------------------------|--------|------------------------|--------|
| | B3LYP | M06-2X | B3LYP | M06-2X | B3LYP | M06-2X |
| (Z)-B1 | 9.3 | 6.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| (E)-B1 | 9.9 | 6.9 | 1.1 | 1.1 | 0.6 | 0.4 |
| (Z)-B2 | 11.5 | 8.3 | 4.3 | 4.5 | 2.1 | 2.4 |
| (E)-B2 | 11.9 | 8. | 5.1 | 5.2 | 2.6 | 2.8 |
| (Z)-Q1 | 16.2 | 12.1 | 21.6 | 23.5 | 14.7 | 17.6 |
| (E)-Q1 | 16.5 | 12.3 | 22.8 | 24.6 | 15.6 | 18.6 |
| (Z)-Q2 | 14.7 | 10.9 | 21.5 | 23.3 | 16.1 | 18.6 |
| (E)-Q2 | 15.2 | 11.3 | 22.6 | 24.4 | 16.7 | 19.3 |
| (Z)-Q3 | 11.9 | 8.7 | 21.2 | 23.1 | 18.6 | 20.6 |
| (E)-Q3 | 12.3 | 9.0 | 24.2 | 26.2 | 21.2 | 23.4 |
| (Z)-Q4 | 12.2 | 7.7 | 32.2 | 34.2 | 29.2 | 32.8 |
| (E)-Q4 | 11.9 | 7.3 | 29.6 | 31.5 | 27.1 | 30.5 |
| Q5 | 13.0 | 8.6 | 28.7 | 29.8 | 25.1 | 27.3 |
| (Z)-A | 57.0 | 53.9 | 337.2 | 337.1 | 289.5 | 289.5 |
| (E)-A | 57.2 | 54.1 | 338.3 | 338.3 | 290.4 | 290.4 |

Межъядерные расстояния в молекулярных формах ванилина отражают ароматический характер бензоидных форм и сопряжение двойных связей в хиноидных формах (таблицы 4.3, 4.4). В качестве эталона *n*-хиноидности при исследовании молекулярных форм ванилина выбрана структура свободной молекулы *n*-бензохинона, которая характеризуется равновесными длинами связей C=O 1.218, C=C 1.335, C–C 1.482 Å, вычисленными методом B3LYP, и электронографическими длинами (r_a [130]) C=O 1.225, C=C 1.334, C–C 1.481 Å соответственно.

Минимумам энергии молекул В1, В2, Q1, Q2 и Q3 отвечают плоские симметричные (C_s) конфигурации, в которых два из трех метоксильных протонов (а в молекулах Q3 и пара метиленовых протонов) лежат вне плоскости симметрии. Равновесные конфигурации молекул Q4 и Q4 несимметричны. Структурные параметры хиноидных форм Q4 и Q5 в виду их относительно высоких энергий (27–33 ккал/моль) в таблицах не приводятся.

Таблица 4.3

Равновесные межъядерные расстояния в бензоидных (В) и хиноидных (Q) молекулярных формах ванилина, вычисленные методом ВЗЛР, Å

| Связь | (Z)-В1 | (E)-В1 | (Z)-В2 | (E)-В2 | (Z)-Q1 | (E)-Q1 | (Z)-Q2 | (E)-Q2 | (Z)-Q3 | (E)-Q3 |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| В вакууме | | | | | | | | | | |
| a | 1.352 | 1.353 | 1.356 | 1.356 | 1.222 | 1.222 | 1.222 | 1.222 | 1.210 | 1.211 |
| b | 1.386 | 1.390 | 1.388 | 1.391 | 1.463 | 1.466 | 1.461 | 1.467 | 1.526 | 1.524 |
| c | 1.413 | 1.408 | 1.416 | 1.411 | 1.493 | 1.489 | 1.495 | 1.487 | 1.491 | 1.490 |
| d | 1.389 | 1.384 | 1.389 | 1.385 | 1.345 | 1.345 | 1.346 | 1.346 | 1.485 | 1.484 |
| e | 1.377 | 1.382 | 1.382 | 1.386 | 1.354 | 1.353 | 1.355 | 1.354 | 1.352 | 1.353 |
| f | 1.392 | 1.395 | 1.389 | 1.392 | 1.443 | 1.444 | 1.442 | 1.442 | 1.344 | 1.344 |
| g | 1.404 | 1.402 | 1.403 | 1.402 | 1.444 | 1.447 | 1.445 | 1.448 | 1.452 | 1.454 |
| h | 1.468 | 1.470 | 1.469 | 1.470 | 1.355 | 1.355 | 1.359 | 1.359 | 1.475 | 1.485 |
| i | 1.212 | 1.211 | 1.212 | 1.211 | 1.352 | 1.352 | 1.342 | 1.342 | 1.209 | 1.207 |
| j | 1.367 | 1.369 | 1.355 | 1.357 | 1.346 | 1.349 | 1.344 | 1.349 | 1.342 | 1.344 |
| k | 1.423 | 1.421 | 1.420 | 1.418 | 1.418 | 1.416 | 1.416 | 1.416 | 1.422 | 1.420 |
| l | 0.967 | 0.967 | 0.963 | 0.963 | 0.961 | 0.961 | 0.965 | 0.965 | – | – |
| В водном растворе | | | | | | | | | | |
| a | 1.352 | 1.352 | 1.354 | 1.354 | 1.240 | 1.240 | 1.238 | 1.239 | 1.220 | 1.221 |
| b | 1.387 | 1.391 | 1.389 | 1.393 | 1.449 | 1.454 | 1.448 | 1.454 | 1.515 | 1.515 |
| c | 1.415 | 1.409 | 1.418 | 1.412 | 1.481 | 1.475 | 1.483 | 1.474 | 1.483 | 1.480 |
| d | 1.388 | 1.384 | 1.388 | 1.384 | 1.353 | 1.352 | 1.353 | 1.352 | 1.481 | 1.481 |
| e | 1.378 | 1.382 | 1.381 | 1.385 | 1.357 | 1.357 | 1.358 | 1.356 | 1.353 | 1.354 |
| f | 1.395 | 1.397 | 1.393 | 1.395 | 1.435 | 1.435 | 1.436 | 1.435 | 1.346 | 1.346 |
| g | 1.407 | 1.405 | 1.406 | 1.404 | 1.440 | 1.442 | 1.441 | 1.443 | 1.453 | 1.453 |
| h | 1.461 | 1.463 | 1.461 | 1.463 | 1.365 | 1.365 | 1.367 | 1.367 | 1.469 | 1.480 |
| i | 1.221 | 1.221 | 1.221 | 1.221 | 1.332 | 1.332 | 1.329 | 1.329 | 1.217 | 1.215 |
| j | 1.362 | 1.363 | 1.358 | 1.359 | 1.353 | 1.358 | 1.352 | 1.357 | 1.348 | 1.349 |
| k | 1.427 | 1.426 | 1.426 | 1.426 | 1.424 | 1.423 | 1.425 | 1.423 | 1.427 | 1.427 |
| l | 0.969 | 0.969 | 0.965 | 0.965 | 0.965 | 0.965 | 0.967 | 0.968 | – | – |

Таблица 4.4

Равновесные межъядерные расстояния в бензоидных (В) и хиноидных (Q) молекулярных формах ванилина, вычисленные методом M06-2X, Å

| Связь | (Z)-B1 | (E)-B1 | (Z)-B2 | (E)-B2 | (Z)-Q1 | (E)-Q1 | (Z)-Q2 | (E)-Q2 | (Z)-Q3 | (E)-Q3 |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| В вакууме | | | | | | | | | | |
| a | 1.347 | 1.348 | 1.351 | 1.352 | 1.212 | 1.212 | 1.212 | 1.212 | 1.204 | 1.204 |
| b | 1.382 | 1.385 | 1.383 | 1.387 | 1.467 | 1.469 | 1.464 | 1.470 | 1.519 | 1.517 |
| c | 1.410 | 1.404 | 1.413 | 1.407 | 1.494 | 1.491 | 1.496 | 1.487 | 1.493 | 1.494 |
| d | 1.389 | 1.384 | 1.390 | 1.385 | 1.339 | 1.339 | 1.340 | 1.339 | 1.486 | 1.484 |
| e | 1.374 | 1.379 | 1.378 | 1.383 | 1.347 | 1.346 | 1.348 | 1.346 | 1.345 | 1.346 |
| f | 1.385 | 1.388 | 1.382 | 1.385 | 1.446 | 1.447 | 1.445 | 1.445 | 1.337 | 1.336 |
| g | 1.400 | 1.397 | 1.399 | 1.397 | 1.448 | 1.450 | 1.448 | 1.451 | 1.456 | 1.457 |
| h | 1.472 | 1.474 | 1.473 | 1.474 | 1.346 | 1.345 | 1.350 | 1.351 | 1.477 | 1.486 |
| i | 1.205 | 1.203 | 1.204 | 1.204 | 1.347 | 1.348 | 1.338 | 1.338 | 1.203 | 1.201 |
| j | 1.362 | 1.364 | 1.349 | 1.352 | 1.340 | 1.344 | 1.339 | 1.344 | 1.337 | 1.338 |
| k | 1.414 | 1.412 | 1.412 | 1.410 | 1.409 | 1.407 | 1.408 | 1.408 | 1.413 | 1.411 |
| l | 0.965 | 0.965 | 0.961 | 0.961 | 0.959 | 0.959 | 0.963 | 0.963 | – | – |
| В водном растворе | | | | | | | | | | |
| a | 1.347 | 1.348 | 1.350 | 1.350 | 1.226 | 1.226 | 1.225 | 1.226 | 1.211 | 1.211 |
| b | 1.382 | 1.386 | 1.383 | 1.388 | 1.456 | 1.459 | 1.454 | 1.459 | 1.511 | 1.510 |
| c | 1.412 | 1.406 | 1.414 | 1.409 | 1.484 | 1.479 | 1.485 | 1.478 | 1.488 | 1.486 |
| d | 1.389 | 1.384 | 1.389 | 1.384 | 1.346 | 1.345 | 1.346 | 1.345 | 1.482 | 1.482 |
| e | 1.375 | 1.380 | 1.378 | 1.382 | 1.349 | 1.349 | 1.350 | 1.349 | 1.345 | 1.346 |
| f | 1.387 | 1.390 | 1.385 | 1.388 | 1.436 | 1.438 | 1.438 | 1.438 | 1.338 | 1.338 |
| g | 1.402 | 1.399 | 1.401 | 1.399 | 1.443 | 1.444 | 1.444 | 1.446 | 1.456 | 1.457 |
| h | 1.467 | 1.469 | 1.467 | 1.469 | 1.355 | 1.355 | 1.358 | 1.358 | 1.472 | 1.483 |
| i | 1.211 | 1.210 | 1.211 | 1.210 | 1.329 | 1.330 | 1.326 | 1.326 | 1.208 | 1.206 |
| j | 1.356 | 1.357 | 1.351 | 1.352 | 1.347 | 1.350 | 1.345 | 1.350 | 1.341 | 1.341 |
| k | 1.420 | 1.419 | 1.418 | 1.418 | 1.416 | 1.415 | 1.417 | 1.415 | 1.419 | 1.418 |
| l | 0.967 | 0.967 | 0.964 | 0.963 | 0.964 | 0.963 | 0.965 | 0.966 | – | – |

Равновесные длины связей в низшем по энергии конформере (Z)-B1, вычисленные методом B3LYP/сс-pVTZ и аналогичным методом B3LYP/6-311G(2d₅f₇,2pd₅), различаются не более чем на 0.002 Å и, за исключением O–CH₃, не выходят за пределы интервалов между экспериментальными значениями (РСА и ЭД). Для всех связей (кроме O–CH₃) усредненные значения рентгенографических длин в монокристалле с межмолекулярными водородными связями [29] меньше значений, полученных в результате теоретической интерпретации эксперимента по электронной дифракции в газовой фазе [29]. Различие соответствующих (усредняемых) экспериментальных длин в неэквивалентных молекулах монокристалла не превосходит 0.017 Å. Дополнение базиса сс-pVTZ диффузными орбиталями (aug) увеличивает некоторые расчетные длины связей на 0.001 Å

(таблица 4.5). Различие равновесных длин связей, вычисленных методами B3LYP/сс-pVTZ и M06-2X/сс-pVTZ, не превышает 0.009 Å. Методом M06-2X получены более короткие длины соответствующих связей за исключением длины связи СС формильной группы.

Таблица 4.5

Вычисленные методами B3LYP/ 6-311G(2df,2pd), сс-pVTZ, aug-сс-pVTZ и M06-2X/сс-pVTZ равновесные межъядерные расстояния в оптимальном конформере (Z)-В1 свободной молекулы ванилина и результаты экспериментального исследования структуры ванилина (ЭД и РСА), Å

| Связь | B3LYP | | | M06-2X/ сс-pVTZ | ЭД ⁵ | РСА ⁶ |
|-------|-----------------|---------|-------------|--------------------|-----------------|------------------|
| | 6-311G(2df,2pd) | сс-pVTZ | aug-сс-pVTZ | | | |
| a | 1.350 | 1.352 | 1.353 | 1.347 | 1.361 | 1.348 |
| b | 1.386 | 1.386 | 1.386 | 1.382 | 1.390 | 1.381 |
| c | 1.413 | 1.413 | 1.413 | 1.410 | 1.413 | 1.403 |
| d | 1.388 | 1.389 | 1.389 | 1.389 | 1.394 | 1.378 |
| e | 1.376 | 1.377 | 1.377 | 1.374 | 1.385 | 1.370 |
| f | 1.391 | 1.392 | 1.392 | 1.385 | 1.396 | 1.379 |
| g | 1.404 | 1.404 | 1.404 | 1.400 | 1.405 | 1.400 |
| h | 1.469 | 1.468 | 1.468 | 1.472 | 1.471 | 1.459 |
| i | 1.210 | 1.212 | 1.213 | 1.205 | 1.214 | 1.205 |
| j | 1.366 | 1.367 | 1.367 | 1.362 | 1.374 | 1.360 |
| k | 1.421 | 1.423 | 1.424 | 1.414 | 1.428 | 1.430 |
| l | 0.966 | 0.967 | 0.967 | 0.965 | 0.991 | – |

Сопоставление длин связей в конформерах (Z)-А и (E)-А с длинами связей в бензоидной и *n*-хиноидной формах электрически не заряженных молекул ванилина, а также в родственных молекулах фенола, *n*-бензохинона и бензальдегида, позволяет сделать вывод о том, что анион обладает структурой, промежуточной между бензоидной и *n*-хиноидной. Релаксация бензоидной и *n*-хиноидной структур ванилина после отрыва протона дает одну и ту же равновесную структуру аниона с параметрами, приведенными в таблице 4.6. Двух изомерных В- и Q-анионов не получается и при учете эффекта поляризующейся среды.

⁵ Результат подгонки геометрических параметров, вычисленных методом MP2/6-31G**, под экспериментальные данные, полученные методом электронной дифракции [29].

⁶ Результат усреднения рентгеноструктурных длин связей по четырем неэквивалентным молекулам в монокристалле (см. [29]).

Таблица 4.6

Равновесные межъядерные расстояния, вычисленные методом ВЗЛР, в анионных формах ванилина и в молекулах фенола, бензальдегида, *n*-бензохинона, Å

| Связь | (Z)-A/aq | (E)-A/aq | PhOH/aq | PhCHO/aq | O(CHCH) ₂ O/aq |
|-------|----------|----------|---------|----------|---------------------------|
| a | 1.263 | 1.264 | 1.368 | – | 1.219 |
| b | 1.433 | 1.436 | 1.394 | 1.400 | 1.489 |
| c | 1.463 | 1.457 | 1.394 | 1.398 | 1.489 |
| d | 1.375 | 1.373 | 1.390 | 1.385 | 1.335 |
| e | 1.369 | 1.371 | 1.391 | 1.389 | 1.335 |
| f | 1.406 | 1.408 | 1.393 | 1.396 | 1.489 |
| g | 1.422 | 1.421 | 1.391 | 1.392 | 1.489 |
| h | 1.431 | 1.433 | – | 1.470 | – |
| i | 1.238 | 1.237 | – | 1.217 | – |
| j | 1.370 | 1.374 | – | – | – |
| k | 1.419 | 1.417 | – | – | – |

Вычисленные дипольные моменты молекулярных форм ванилина в вакууме варьируются в широких пределах. Для самой устойчивой формы (Z)-B1 с внутримолекулярной водородной связью получен дипольный момент 2.90 Д (ВЗЛР) или 2.46 Д (M06-2X), для *o*-хиноидной формы (Z)-Q3 – 1.36 Д (ВЗЛР) или 1.61 Д (M06-2X), а для *n*-хиноидной формы (E)-Q1 – 7.61 Д (ВЗЛР) и 7.50 Д (M06-2X). В водном растворе дипольные моменты намного больше, причем для хиноидных форм эффект поляризующейся среды выражен сильнее, чем для бензоидных (таблица 4.7).

Таблица 4.7

Расчетные значения дипольных моментов молекулярных форм ванилина в вакууме (μ_{vac}) и в воде (μ_{aq}), Д

| Молекула | μ_{vac} | | μ_{aq} | | $\mu_{aq} - \mu_{vac}$ | |
|----------|-------------|--------|------------|--------|------------------------|------------|
| | ВЗЛР | M06-2X | ВЗЛР | M06-2X | ВЗЛР | M06-2X |
| (Z)-B1 | 2.90 | 2.46 | 3.83 | 3.13 | 0.93 (32%) | 0.67 (27%) |
| (E)-B1 | 5.14 | 4.94 | 6.85 | 6.46 | 1.71 (33%) | 1.52 (31%) |
| (Z)-B2 | 3.44 | 3.20 | 5.02 | 4.29 | 1.58 (46%) | 1.09 (34%) |
| (E)-B2 | 3.37 | 3.00 | 4.37 | 3.77 | 1.00 (30%) | 0.77 (26%) |
| (Z)-Q1 | 7.37 | 7.27 | 12.17 | 11.32 | 4.80 (65%) | 4.05 (56%) |
| (E)-Q1 | 7.61 | 7.50 | 12.50 | 11.60 | 4.89 (64%) | 4.10 (55%) |
| (Z)-Q2 | 5.27 | 5.06 | 9.21 | 8.47 | 3.94 (75%) | 3.41 (67%) |
| (E)-Q2 | 5.05 | 4.89 | 9.16 | 8.28 | 4.11 (81%) | 3.39 (69%) |
| (Z)-Q3 | 1.36 | 1.61 | 2.85 | 2.74 | 1.49 (109%) | 1.13 (70%) |
| (E)-Q3 | 2.43 | 2.44 | 3.27 | 3.20 | 0.84 (35%) | 0.76 (31%) |
| (Z)-Q4 | 2.34 | 2.62 | 3.64 | 3.76 | 1.30 (56%) | 1.14 (43%) |
| (E)-Q4 | 2.65 | 2.72 | 4.01 | 3.87 | 1.36 (51%) | 1.15 (42%) |
| Q5 | 2.20 | 2.16 | 3.49 | 3.26 | 1.2959%) | 1.10(51%) |

4.2. Электронодонорные и электроноакцепторные свойства бензоидных и хиноидных таутомеров ванилина

Вычисленные методом (U)B3LYP энергии отрыва электрона от молекулярных и анионных форм ванилина приведены в таблице 4.8. Для основной бензоидной формы ванилина B1 получен «вертикальный» потенциал ионизации (ПИ) в вакууме 8.24 – 8.28 эВ, который близок к экспериментальному (8.51 эВ [131]). При использовании метода M06-2X (таблица 4.9) было достигнуто лучшее согласие вычисленного потенциала ионизации 8.57 эВ с указанным экспериментальным значением.

Таблица 4.8

Энергии «вертикального» (v) и «адиабатического» (a) отрыва электрона в вакууме (I_{vac}^v , I_{vac}^a) и в воде (I_{aq}^a), вычисленные без учета и с учетом (числа в скобках) «нулевых» колебаний атомных ядер методом B3LYP, эВ

| Молекула | I_{vac}^v | I_{vac}^a | I_{aq}^a |
|----------|-------------|-------------|-------------|
| (Z)-B1 | 8.28 | 8.04 (8.03) | 6.03 (6.02) |
| (E)-B1 | 8.24 | 7.99 (7.99) | 5.97 (5.97) |
| (Z)-B2 | 8.17 | 7.94 (7.93) | 5.98 (5.98) |
| (E)-B2 | 8.13 | 7.88 (7.89) | 5.92 (5.93) |
| (Z)-Q1 | 7.75 | 7.53 (7.54) | 5.68 (5.68) |
| (E)-Q1 | 7.72 | 7.48 (7.49) | 5.61 (5.61) |
| (Z)-Q2 | 7.92 | 7.71 (7.71) | 5.77 (5.76) |
| (E)-Q2 | 7.83 | 7.60 (7.60) | 5.67 (5.67) |
| (Z)-Q3 | 8.46 | 8.21 (8.17) | 6.29 (6.30) |
| (E)-Q3 | 8.40 | 8.14 (8.11) | – |
| (Z)-Q4 | 8.82 | – | – |
| (E)-Q4 | 8.86 | – | – |
| Q5 | 8.89 | 8.59 | – |
| (Z)-A | 3.10 | 2.64 (2.65) | 4.63 (4.63) |
| (E)-A | 2.77 | 2.61 (2.63) | 4.58 (4.58) |
| PhOH | 8.45 | 8.25 (8.25) | 6.04 (6.03) |
| PhCHO | 9.51 | 9.41 (9.36) | 7.23 (7.13) |

Эффект релаксации ядерной конфигурации после отрыва электрона от бензоидной молекулы ванилина (≈ 0.3 эВ) позволяет различать «вертикальный» и «адиабатический» потенциалы ионизации. Вклад в последний нулевых колебаний пренебрежимо мал (0.01 эВ). Отметим, что для родственной молекулы фенола вычисленный методами (U)B3LYP и (U)M06-2X энергетический эффект релаксации согласуется с экспериментальной разностью 0.19 – 0.24 эВ

«вертикального» ПИ 8.70 эВ (ФЭС [118]) и «адиабатического» ПИ 8.51 эВ (масс-спектрометрия [119]).

Таблица 4.9

Энергии «вертикального» (v) и «адиабатического» (a) отрыва электрона в вакууме (I_{vac}^v , I_{vac}^a) и в воде (I_{aq}^a), вычисленные без учета и с учетом (числа в скобках) «нулевых» колебаний атомных ядер методом M06-2X, эВ

| Молекула | I_{vac}^v | I_{vac}^a | I_{aq}^a |
|----------|-------------|-------------|-------------|
| (Z)-B1 | 8.57 | 8.28 (8.27) | 6.33 (6.33) |
| (Z)-Q1 | 8.02 | 7.74 (7.74) | 5.93 (5.94) |
| (Z)-Q3 | 8.74 | 8.43 (8.40) | 6.39 (6.39) |
| PhOH | 8.70 | 8.46 (8.46) | – |

При отрыве электрона от таутомеров B1, B2, Q1 или Q2, симметрия исходной молекулы (C_s) сохраняется по завершении релаксации неравновесной конфигурации в ближайшую равновесную конфигурацию катион-радикала. Отрыв электрона от молекул Q4 приводит к деградации углерод-углеродной связи C^3C^4 в цикле. Так релаксация катион-радикала (Z)-Q4⁺ в вакууме дает ациклический катион-радикал $[MeOCH=CHC(CHO)=CHCH=C=O]^+$, равновесная конфигурация которого характеризуется линейным расположением атомных ядер в группе $>C=C=O$, межъядерными расстояниями 1.45, 1.30, 1.38, 1.41, 1.40, 1.41, 1.35, 1.14 Å в основной цепи химических связей и 1.20 Å в формильной группе (метод (U)B3LYP). Аналогичные перегруппировки производных циклогекса-2,4-ен-1-она, включающие разрыв α -связи цикла и приводящие к образованию диенилкетена известны в фотохимии [132]. Отрыв электрона от свободной молекулы Q5 приводит к ослаблению ординарной углерод-углеродной связи *n*-хиноидного цикла с формильной группой и увеличению равновесной длины этой связи до 1.68 Å в вакууме и 1.61 Å в водном растворе.

Взаимная поляризация молекулы и растворителя (воды), возрастающая после отрыва электрона и превращения молекулы в катион, обуславливает уменьшение ПИ в среднем на 2 эВ (46 ккал/моль). При использовании теоремы Купманса уменьшение потенциала ионизации не наблюдается ($\Delta e_{N/2} = 0.01$ эВ), что еще раз доказывает неприменимость теоремы для оценки потенциалов ионизации в поляризующихся средах. Сильное электростатическое взаимодействие аниона с

поляризованным растворителем, ослабевающее после потери электрического заряда, увеличивает энергию отрыва электрона от аниона на ту же величину.

Вычисленные потенциалы ионизации бензоидных и *n*-хиноидных форм и энергии отрыва электрона от аниона ванилина меньше ПИ фенола и значительно меньше ПИ бензальдегида. От *n*-хиноидных форм электрон отрывается легче, а от *o*-хиноидных форм труднее, чем от бензоидных форм. Следовательно, переход в *n*-хиноидную форму из бензоидной усиливает нуклеофильность ванилина.

Вместе с тем и электрофильные свойства хиноидных форм существенно выше, чем бензоидной. Для Q1 и Q3 расчетное вертикальное сродство к электрону в вакууме положительно, а для B1 отрицательно (таблица 4.10). В анион-радикале хиноидной формы ванилина спиновая плотность концентрируется у ядра атома углерода протонированной формильной группы, в то время как в виртуальном анион-радикале бензоидной формы она делокализована.

Таблица 4.10

Энергии «вертикального» (v) и «адиабатического» (a) сродства к электрону в вакууме (A_{vac}^v , A_{vac}^a) и в воде (A_{aq}^a), вычисленные без учета и с учетом (числа в скобках) «нулевых» колебаний атомных ядер, эВ

| Молекула | A_{vac}^v | | A_{vac}^a | | A_{aq}^a | |
|----------|-------------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | B3LYP | M06-2X | B3LYP | M06-2X | B3LYP | M06-2X |
| (Z)-B1 | -0.20 | -0.25 | 0.04 (0.16) | 0.03 (0.14) | 2.20 (2.30) | 2.19 (2.29) |
| (Z)-Q1 | 0.27 | 0.27 | 0.68 (0.81) | 0.72 (0.85) | 2.45 (2.55) | 2.71 (2.83) |
| (Z)-Q3 | 0.62 | 0.48 | 0.88 (0.99) | 0.78 (0.88) | 2.62 (2.69) | 2.68 (2.77) |

Таким образом, прототропная таутомерия 3-метокси-4-гидроксибензальдегида в полярном протонном растворителе, то есть перенос протона от гидроксильной группы к формильной группе, сопровождающийся преобразованием бензоидной структуры молекулы в *n*-хиноидную, существенно повышает реакционную способность ванилина по отношению к электрофилам и нуклеофилам. Более сильные нуклеофильные и электрофильные свойства *n*-хиноидных форм ванилина, наряду с большими значениями дипольных моментов объясняют повышение антикоррозийной способности ванилина с увеличением температуры [27]. Так с повышением температуры увеличивается содержание *n*-хиноидных форм ванилина, физическая адсорбция которых к поверхности

металлов выше за счет больших дипольных моментов. Вместе с тем более высокая реакционная способность и большая мягкость *n*-хиноидных форм способствует эффективной химической адсорбции. В водном растворе мягкость таутомера (Z)-Q1, вычисленная методом M06-2X на 30% (на 19% методом B3LYP), больше мягкости таутомера (Z)-B1.

4.3. Электрооптические свойства таутомеров ванилина

В настоящей работе вычислены тензоры дипольной поляризуемости и первой гиперполяризуемости бензоидных и *n*-хиноидных форм ванилина.

Главные значения α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} тензора поляризуемости α , среднее значение α_{av} , норма вектора гиперполяризуемости $|\mathbf{b}|$, его проекция b_μ и норма вектора дипольного момента $|\boldsymbol{\mu}|$ бензоидных, *n*-хиноидных форм ванилина и молекулы *m*-нитроанилина (*m*-NA), вычисленные в газовой фазе методом B3LYP, приведены в таблице 4.11, вычисленные методом M06-2X – в таблице 4.12.

Таблица 4.11

Главные значения тензора поляризуемости, среднее значение поляризуемости, норма вектора гиперполяризуемости, его проекция и норма вектора дипольного момента, вычисленные методом B3LYP, а. е.

| Молекула | α_{xx} | α_{yy} | α_{zz} | α_{av} | $ \mathbf{b} $ | b_μ | $ \boldsymbol{\mu} $ |
|-------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|---------|----------------------|
| <i>m</i> -NA | 122 | 106 | 44 | 91 | 426 | -409 | 2.19 |
| CHCl ₃ | 54 | 54 | 34 | 47 | 36 | 36 | 0.44 |
| (Z)-B1 | 142 | 120 | 54 | 105 | 858 | -851 | 1.14 |
| (E)-B1 | 146 | 117 | 54 | 106 | 821 | -387 | 2.02 |
| (Z)-B2 | 141 | 123 | 54 | 106 | 891 | -620 | 1.35 |
| (E)-B2 | 144 | 120 | 54 | 106 | 823 | -723 | 1.33 |
| (Z)-Q1 | 176 | 111 | 55 | 114 | 388 | 56 | 2.90 |
| (E)-Q1 | 178 | 109 | 55 | 114 | 61 | 51 | 2.99 |
| (Z)-Q2 | 171 | 112 | 55 | 113 | 287 | -61 | 2.07 |
| (E)-Q2 | 173 | 111 | 55 | 113 | 57 | 44 | 1.99 |

Таблица 4.12

Главные значения тензора поляризуемости, среднее значение поляризуемости, норма вектора гиперполяризуемости, его проекция и норма вектора дипольного момента, вычисленные методом M06-2X, а. е.

| Молекула | α_{xx} | α_{yy} | α_{zz} | α_{av} | b | b_{μ} | μ |
|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-----|-----------|-------|
| В газовой фазе | | | | | | | |
| <i>m</i> -NA | 117 | 105 | 44 | 89 | 343 | -303 | 2.22 |
| (Z)-B1 | 127 | 124 | 54 | 102 | 762 | -753 | 0.97 |
| (Z)-Q1 | 169 | 108 | 54 | 110 | 364 | -77 | 2.86 |
| (Z)-Q3 | 123 | 118 | 57 | 99 | 433 | 418 | 0.64 |

Переход бензоидных таутомеров в *n*-хиноидные повышает среднюю поляризуемость молекул ванилина. Более сильное воздействие таутомерные превращения и конформационные изменения оказывают на гиперполяризуемость ванилина. Бензоидные таутомеры по гиперполяризуемости превосходят молекулу *m*-нитроанилина, а гиперполяризуемость *n*-хиноидных таутомеров ниже, чем бензоидных таутомеров.

Расчеты длин волн и сил осцилляторов разрешенных $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов в электронных спектрах таутомеров ванилина (таблица 4.13) свидетельствуют об отсутствии максимумов поглощения в видимой области спектра (то есть о сохранении достаточной прозрачности ванилина при прототропной таутомерии) и батохромном сольватационном эффекте. Расчетные спектры бензоидных форм удовлетворительно согласуются с экспериментальными спектрами растворов ванилина [21-22, 133] и с результатами ранее выполненных полуэмпирических расчетов [21-22, 24].

Таблица 4.14 дополняет информацию о спектральных свойствах таутомеров ванилина вычисленными длинами волн ($n \rightarrow \pi^*$)-переходов, расположенных вблизи границы УФ и видимой части спектра, но имеющих очень низкую интенсивность и претерпевающих гипсохромное смещение под влиянием полярного растворителя.

Таблица 4.13

Длины волн λ и силы осцилляторов ($f > 0.004$) разрешенных электронных переходов, вычисленные методом TD B3LYP/сс-pVTZ

| Молекула | Длины волн λ , нм | | Силы осцилляторов f | |
|----------|---------------------------|------------|-----------------------|--------------|
| | Вакуум | Хлороформ | Вакуум | Хлороформ |
| (Z)-B1 | 284 | 296 | 0.139 | 0.212 |
| | 257 | 265 | 0.155 | 0.196 |
| | 222 | 226 | 0.198 | 0.248 |
| (E)-B1 | 285 | 300 | 0.139 | 0.189 |
| | 259 | 265 | 0.093 | 0.141 |
| | 221 | 226 | 0.335 | 0.431 |
| (Z)-B2 | 293 | 303 | 0.117 | 0.187 |
| | 256 | 264 | 0.157 | 0.212 |
| | 224 | 228 | 0.235 | 0.272 |
| (E)-B2 | 295 | 307 | 0.117 | 0.168 |
| | 259 | 265 | 0.082 | 0.141 |
| | 222 | 228 | 0.397 | 0.469 |
| (Z)-Q1 | 332 | 339 | 0.151 | 0.285 |
| | 281 | 292 | 0.337 | 0.354 |
| | 234 | 237 | 0.076 | 0.099 |
| (E)-Q1 | 347 | 357 | 0.146 | 0.243 |
| | 275 | 285 | 0.316 | 0.371 |
| | 235 | 238 | 0.121 | 0.159 |
| (Z)-Q2 | 319 | 333 | 0.199 | 0.322 |
| | 281 | 291 | 0.261 | 0.289 |
| | 237 | 238 | 0.068 | 0.097 |
| (E)-Q2 | 351 | 359 | 0.145 | 0.231 |
| | 272 | 283 | 0.265 | 0.348 |
| | 238 | 239 | 0.158 | 0.182 |

Таблица 4.14

Длины волн $n \rightarrow \pi^*$ -переходов, вычисленные методом TD B3LYP/сс-pVTZ, нм

| Молекула | Вакуум | Хлороформ |
|----------|--------|-----------|
| (Z)-B1 | 325 | 319 |
| (E)-B1 | 327 | 320 |
| (Z)-B2 | 326 | 319 |
| (E)-B2 | 327 | 320 |
| (Z)-Q1 | 394 | 368 |
| (E)-Q1 | 398 | 371 |
| (Z)-Q2 | 389 | 366 |
| (E)-Q2 | 396 | 371 |

Гиперполяризуемость n -хиноидных таутомеров ниже, чем бензоидных таутомеров. Вместе с тем, n -хиноидные таутомеры обладают относительно низким потенциалом ионизации [134] и повышенным сродством к электрону [21-22, 134].

Их образование в результате топохимической реакции переноса протона между соседними молекулами вдоль линий межмолекулярных водородных связей в кристалле ванилина может способствовать генерации второй гармоники инфракрасного лазерного излучения вследствие возникновения в низкосимметричной кристаллической решетке супрамолекулярных наноструктур (линейных дефектов) с высокой гиперполяризуемостью [135].

В отличие от фазового перехода, обусловленного топохимическим переносом протона в кристалле соли 4,4'-бипиридила и квадратной кислоты⁷, изомеризация ванилина в кристалле, требующая относительно больших энергетических затрат, очевидно, не может завершиться переходом всего кристалла в новую высокоэнергетическую фазу, состоящую из молекул *n*-хиноидной структуры [135].

4.4. Таутомерия аквакомплексов ванилина

В водном растворе или в случае наличия водяного пара в газовой фазе молекулы ванилина могут образовывать межмолекулярные водородные связи с молекулами воды. Наиболее благоприятными для участия в межмолекулярных взаимодействиях являются гидроксильные группы ванилина. Среди всего многообразия аквакомплексов нами были исследованы методом B3LYP/cc-pVTZ лишь некоторые, структурные формулы которых изображены на рисунке 4.5. В газовой фазе наиболее выгодным комплексом молекул ванилина и воды является комплекс конформера бензоидной формы (Z)-B1, молекула которого в свободном состоянии также отвечает структуре с наименьшим значением энергии.

⁷ Благодаря различию в окраске двух фаз авторы работы [136] могли наблюдать при нагревании до 180 °С моноклинной формы соли движение границы между низкотемпературной желтой фазой и высокотемпературной красной фазой от одного края кристалла к противоположному краю по мере роста длины модифицированных участков цепей однозарядных анионов квадратной кислоты и катионов пиридилпиридиния, связанных через подвижные атомы водорода.

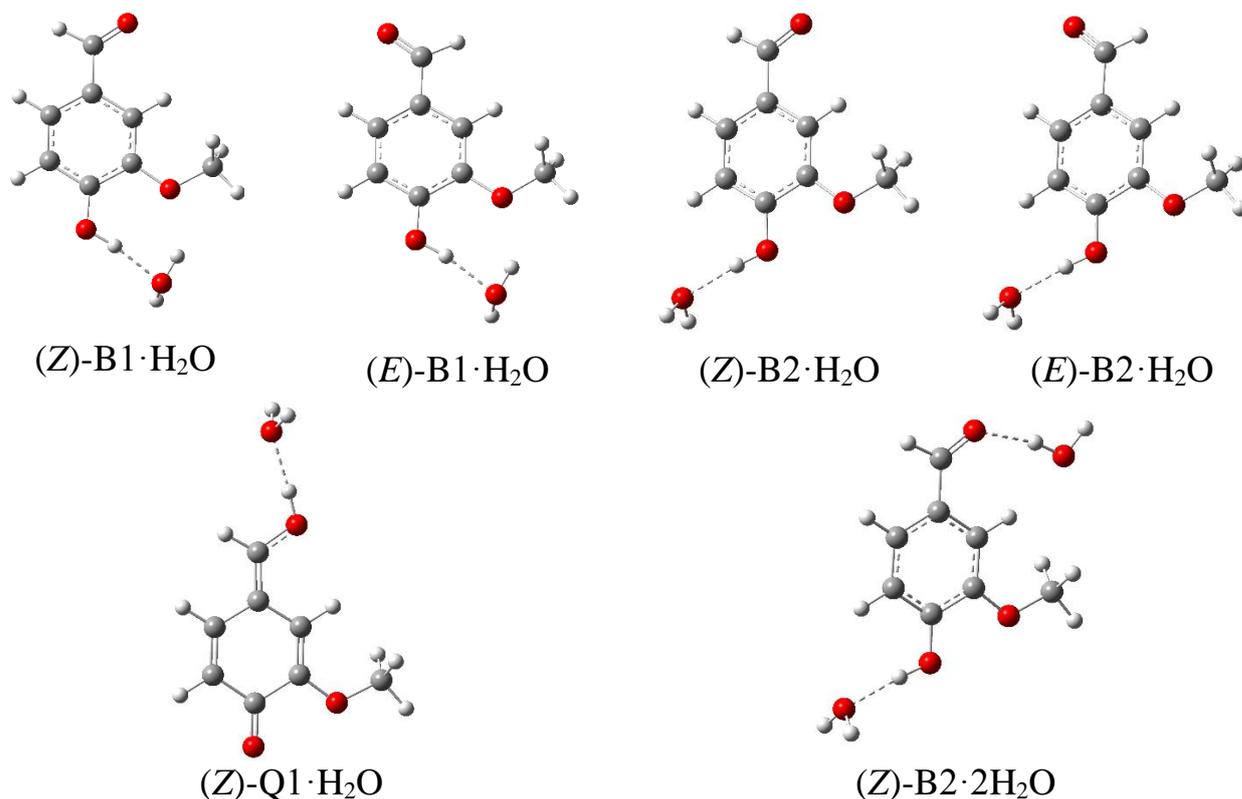


Рисунок 4.5. Комплексы молекулярных форм ванилина с молекулами воды

Для комплекса (Z)-Q1·H₂O получено значение энергии, превышающее значение энергии оптимального среди изученных комплексов с одной молекулой воды на 17.9 ккал/моль. Энергия комплекса (Z)-B1·H₂O ниже энергии комплекса (E)-B1·H₂O (таблица 4.15). Структурные параметры изученных комплексов приведены в таблице 4.16.

Таблица 4.15

Величины относительной энергии (ΔE_{vac}) свободных молекулярных форм ванилина их комплексов с молекулой воды в вакууме, ккал/моль

| Молекула | Свободная молекула | Комплекс с молекулой воды |
|----------|--------------------|---------------------------|
| (Z)-B1 | 0.0 | 0.0 |
| (E)-B1 | 1.1 | 1.2 |
| (Z)-B2 | 4.3 | 2.0 |
| (E)-B2 | 5.1 | 2.9 |
| (Z)-Q1 | 21.6 | 17.9 |

Для комплекса (E)-B1·H₂O были изучены два конформера, отличающиеся положением метоксильной группы. Наиболее выгодным, как оказалось, является конформер, метильная группа которого располагается в той же плоскости, что и

атомы углерода бензольного кольца. Комплекс *гош*-(*E*)-В1·Н₂О (метильная группа выходит из плоскости молекулы) на 0.4 ккал/моль выше по энергии. Столь малое различие в энергии, возможно, обусловлено стабилизирующим действием еще одной межмолекулярной водородной связи, возникающей между атомом водорода молекулы воды и атомом кислорода выходящей из плоскости метоксильной группы молекулы ванилина. Межмолекулярные водородные связи в комплексе *гош*-(*E*)-В1·Н₂О характеризуются равновесной длиной Н_{ac}···О_{aq} 1.792 Å и углом О–Н_{ac}···О_{aq} 171.6°, а также длиной Н_{aq}···О 1.956 Å и углом О_{aq}–Н_{aq}···О 137.7°; отвечающие образовавшимся межмолекулярным связям частоты валентных колебаний Н–О составляют 3434 и 3681 см⁻¹ соответственно. Комплекс (*E*)-В1·Н₂О характеризуется единственной межмолекулярной связью с длиной Н_{ac}···О_{aq} 1.814 Å, углом О–Н_{ac}···О_{aq} 166.3° и волновым числом колебания Н–О 3492 см⁻¹. В свободной молекуле (*E*)-В1 частота колебания группы Н–О на 261 см⁻¹ больше.

Таблица 4.16

Равновесные межъядерные расстояния в комплексах молекулярных форм ванилина с молекулами воды, вычисленные методом ВЗLYP, Å

| Связь | (<i>Z</i>)-В1·Н ₂ О | (<i>E</i>)-В1·Н ₂ О | (<i>Z</i>)-В2·Н ₂ О | (<i>E</i>)-В2·Н ₂ О | (<i>Z</i>)-Q1·Н ₂ О | (<i>Z</i>)-В2·2Н ₂ О |
|-----------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| В вакууме | | | | | | |
| a | 1.342 | 1.347 | 1.346 | 1.343 | 1.224 | 1.344 |
| b | 1.394 | 1.395 | 1.391 | 1.398 | 1.461 | 1.393 |
| c | 1.417 | 1.414 | 1.419 | 1.412 | 1.491 | 1.420 |
| d | 1.384 | 1.384 | 1.389 | 1.380 | 1.347 | 1.387 |
| e | 1.379 | 1.384 | 1.380 | 1.384 | 1.355 | 1.380 |
| f | 1.392 | 1.393 | 1.390 | 1.395 | 1.440 | 1.393 |
| g | 1.401 | 1.403 | 1.404 | 1.399 | 1.443 | 1.407 |
| h | 1.467 | 1.467 | 1.466 | 1.468 | 1.359 | 1.457 |
| i | 1.213 | 1.212 | 1.213 | 1.211 | 1.337 | 1.220 |
| j | 1.377 | 1.360 | 1.358 | 1.379 | 1.349 | 1.354 |
| k | 1.426 | 1.416 | 1.418 | 1.424 | 1.416 | 1.423 |
| l | 0.979 | 0.975 | 0.975 | 0.979 | 0.977 | 0.976 |
| Н···О | 1.809 | 1.833 | 1.833 | 1.814 | 1.769 | 1.828 (1.903) ^a |

Примечание. Длина межмолекулярной водородной связи для гидроксильной группы, в скобках – формильной группы.

Внутримолекулярная водородная связь бензоидной формы ванилина (*Z*)-В1, характеризующаяся в свободном состоянии равновесным межъядерным расстоянием Н_{ac}···О 2.084 Å и углом О–Н_{ac}···О 114.5°, в комплексе ослабевает:

$\text{H}_{\text{ac}} \cdots \text{O}$ 2.362 Å и угол $\text{O}-\text{H}_{\text{ac}} \cdots \text{O}$ 104.0°. Обусловленные внутримолекулярными водородными связями изменения волновых чисел колебаний $\text{O}-\text{H}_{\text{ac}}$ в комплексах составляют 184 cm^{-1} для (Z)-B1 и 230 cm^{-1} для (E)-B1.

Энергия межмолекулярной водородной связи конформеров (E)-B2 и (Z)-B2 с молекулой воды составляет 7.1 ккал/моль (таблица 4.17). Выделившегося при образовании межмолекулярной связи количества энергии достаточно для перехода из энергетически более выгодных конформаций (E)-B1 и (Z)-B1 в конформации (E)-B2 и (Z)-B2 (см. таблицу 4.2).

Таблица 4.17

Энергия межмолекулярной водородной связи в комплексах в газовой фазе, ккал/моль

| Комплекс | ΔE_{vac} |
|-------------------------|-------------------------|
| (Z)-B1·H ₂ O | 4.8 |
| (E)-B1·H ₂ O | 4.8 |
| (Z)-B2·H ₂ O | 7.1 |
| (E)-B2·H ₂ O | 7.1 |
| (Z)-Q1·H ₂ O | 8.6 |

Вычисленные значения дипольных моментов приведены в таблице 4.18. Величина дипольного момента комплекса (E)-B2·H₂O при учете эффектов поляризации среды возрастает до 7.43 Д. В случае дигидрата (Z)-B2·2H₂O значение дипольного момента 7.39 Д на 0.35 Д больше, чем для соответствующего моногидрата (Z)-B2·H₂O. Межмолекулярные водородные связи характеризуются углами $\text{O}-\text{H}_{\text{ac}} \cdots \text{O}_{\text{aq}}$ 175.1° и $\text{O} \cdots \text{H}_{\text{aq}} - \text{O}_{\text{aq}}$ 168.9°. Энергия второй водородной связи в дигидрате составляет 7.0 ккал/моль.

Таблица 4.18

Расчетные значения дипольных моментов моногидратов ванилина в вакууме (μ_{vac}) и разница ($\Delta\mu_{\text{vac}}$) дипольного момента комплекса и суммы дипольных моментов его компонент, Д

| Моногидрат | μ_{vac}^8 | $\Delta\mu_{\text{vac}}$ |
|-------------------------|----------------------|--------------------------|
| (Z)-B1·H ₂ O | 3.40 | -1.42 |
| (E)-B1·H ₂ O | 5.70 | -1.36 |
| (Z)-B2·H ₂ O | 7.04 | 1.68 |
| (E)-B2·H ₂ O | 6.16 | 0.87 |
| (Z)-Q1·H ₂ O | 11.35 | 2.06 |

Вертикальный потенциал ионизации комплекса (E)-B2·H₂O составляет 7.69 эВ (таблица 4.19). Он на 0.44 эВ меньше вертикального потенциала ионизации свободной молекулы. Адиабатический потенциал ионизации 7.39 эВ без учета нулевых колебаний и 7.40 эВ с их учетом. Эти значения на 0.49 эВ меньше адиабатических потенциалов ионизации свободной молекулы, но на 0.47 эВ больше адиабатического потенциала ионизации молекулы (E)-B2 в поляризующейся водной среде. При погружении комплекса в воду, рассматриваемую как континуум с диэлектрической проницаемостью 78.4, адиабатический потенциал ионизации уменьшается до 6.05 эВ (на 1.34 эВ). Таким образом, в воде адиабатический потенциал ионизации оказывается на 1.83 эВ меньше I_{vac}^a свободной молекулы в газовой фазе. Эта величина лишь на 0.13 эВ отличается от значения, полученного в приближении поляризующегося континуума без учета водородной связи (таблица 4.19). Вертикальный потенциал ионизации комплекса (Z)-Q1·H₂O в газовой фазе на 0.37 эВ меньше ПИ комплекса (E)-B2·H₂O и составляет 7.32 эВ. Это значение вертикального потенциала ионизации меньше соответствующего значения для свободной молекулы (7.75 эВ) на 0.43 эВ. Адиабатический потенциал ионизации без учета (7.04 эВ) и с учетом нулевых колебаний (7.05 эВ) ниже соответствующих потенциалов свободной молекулы на 0.48 и 0.50 эВ.

⁸ Расчетный дипольный момент молекулы H₂O в вакууме составляет 1.92 Д. Дипольные моменты конформеров свободной молекулы ванилина см. таблицу 4.2.

Таблица 4.19

Вычисленные «вертикальный» (I^v) и «адиабатический» (I^a) потенциалы ионизации молекулы (E)-B2 и комплекса (E)-B2·H₂O в вакууме и в водном растворе, эВ

| Молекула или комплекс | I^v | I^a |
|-----------------------------|-------|-------|
| В вакууме | | |
| (E)-B2 | 8.13 | 7.88 |
| (E)-B2·H ₂ O | 7.69 | 7.39 |
| В водном растворе | | |
| (E)-B2 | – | 6.05 |
| (E)-B2·H ₂ O | – | 5.92 |

Примечания. Поправки на «нулевые» колебания к величине I^a не превосходят 0.01 эВ; экспериментальные потенциалы ионизации в растворе меньше теоретических I^a на величину электронного сродства растворителя (1.3 эВ в случае воды [137]).

При отрыве электрона водородная связь в обоих комплексах существенно упрочняется, об этом свидетельствуют более короткие межъядерные расстояния $H \cdots O_{aq}$ (таблица 4. 20). В газовой фазе межмолекулярная водородная связь комплекса (E)-B2·H₂O характеризуется расстояниями $O \cdots O$ 2.807 Å и $H \cdots O_{aq}$ 1.833 Å. После отрыва электрона происходит уменьшение межъядерных расстояний $O \cdots O$ 2.604 Å и $H \cdots O_{aq}$ 1.596 Å.

Таблица 4.20

Равновесные межъядерные расстояния в комплексах [(E)-B2·H₂O]⁺ и [(Z)-Q1·H₂O]⁺ в результате отрыва электрона, вычисленные методом B3LYP в газовой фазе, Å

| Связь | [(E)-B2·H ₂ O] ⁺ | [(Z)-Q1·H ₂ O] ⁺ |
|------------------------|--|--|
| a | 1.297 | 1.215 |
| b | 1.413 | 1.464 |
| c | 1.461 | 1.511 |
| d | 1.364 | 1.347 |
| e | 1.403 | 1.386 |
| f | 1.430 | 1.444 |
| g | 1.377 | 1.405 |
| h | 1.492 | 1.408 |
| i | 1.203 | 1.285 |
| j | 1.308 | 1.303 |
| k | 1.447 | 1.443 |
| l | 1.009 | 1.016 |
| O–H _{ac} ···O | 1.596 | 1.549 |

К усилению водородной связи приводит и погружение комплекса в поляризующую среду. Расчет комплекса (E)-B2·H₂O/aq методом C-PCM дает значения $O \cdots O$ 2.705 Å и $H \cdots O_{aq}$ 1.718 Å. При отрыве электрона происходит

упрочнение водородной связи: уменьшение расстояния $O \cdots O$ до 2.548 Å и $H \cdots O_{aq}$ до 1.520 Å. Для комплекса (Z)-Q1·H₂O равновесные расстояния $O \cdots O$ 2.745 Å и $H \cdots O_{aq}$ 1.769 Å уменьшаются в результате отрыва электрона до $O \cdots O$ 2.563 Å и $H \cdots O_{aq}$ 1.549 Å. Одновременно с упрочнением водородной связи, происходит ослабление ковалентной связи ОН. Так, например, длина ковалентной связи ОН (0.961 Å) свободной молекулы (Z)-Q1 при образовании комплекса с H₂O увеличивается до 0.977 Å, при ионизации комплекса – до 1.016 Å. Свободная молекула (E)-B2 характеризуется длиной связи ОН равной 0.963 Å в комплексе – 0.975 Å, а последующий отрыв электрона увеличивает ее до 1.009 Å. В комплексе (E)-B2·H₂O/aq межъядерное расстояние ОН на 0.021 Å меньше, чем в свободном комплексе (E)-B2·H₂O. Отрыв электрона в комплексе (E)-B2·H₂O/aq приводит к увеличению длины связи ОН до 1.027 Å.

Расчеты предсказывают уменьшение длин волн $n \rightarrow \pi^*$ -переходов при комплексообразовании. Для хиноидных форм ванилина этот эффект сильнее, чем для бензоидных (таблица 4.21). Расчетные интенсивности $n \rightarrow \pi^*$ -переходов для моногидратов выше, чем для свободных молекул ванилина.

Таблица 4.21

Длины волн $n \rightarrow \pi^*$ -переходов, вычисленные методом TD B3LYP/cc-pVTZ

| Молекулярная форма ванилина | Свободная молекула | Моногидрат ванилина | Молекула в водном растворе |
|-----------------------------|--------------------|---------------------|----------------------------|
| (Z)-B1 | 325 | 324 | 312 |
| (E)-B1 | 327 | 325 | 317 |
| (Z)-B2 | 326 | 322 | 316 |
| (E)-B2 | 327 | 324 | 318 |
| (Z)-Q1 | 394 | 327 | 354 |

5. ПРОТОТРОПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ ВОССТАНОВЛЕННЫХ ФОРМ АНТРАХИНОНА

5.1. Структура и электронодонорные свойства 9,10-дигидроксиантрацена и 9-гидроксиантрона

Присоединение пары атомов водорода к антрахинону превращает его либо в 9,10-дигидроксиантрацен (I), либо в 9-гидрокси-10-оксо-9,10-дигидроантрацен (9-гидроксиантрон, II). В результате их протолитической диссоциации в полярном растворителе возможно образование аниона, дианиона и анион-радикала.

В настоящей работе определены равновесные структурные параметры и относительные энергии таутомеров гидрированного антрахинона и анионных форм восстановленного антрахинона в свободном состоянии и в поляризующейся (водной) среде. Квантовохимические расчеты выполнены методом DFT B3LYP/6-311G(d,p).

При варьировании структурных параметров свободной молекулы 9,10-дигидроксиантрацена получены четыре минимума энергии, соответствующие конформерам (Ia), (Ib), (Ic) и (Id), структуры которых представлены на рисунке 5.1. В этих конформерах, обладающих симметрией C_2 (Ia) и (Ic), S_2 (Ib) и C_s (Id), два протона выведены из плоскости молекулы поворотом гидроксильных групп вокруг осей C–O (см. двугранные углы $C^{11}C^9OH$ или $C^{13}C^9OH$ в таблице 5.1). Наиболее глубокому минимуму энергии отвечает конформер (Ia), но при учете нулевых колебаний энергетические уровни конформеров (Ia) и (Ib) практически не различимы, а уровни конформеров (Ic) и (Id) на 0.3 ккал/моль выше. Неплоские структуры молекул (Ia), (Ic) и (Id) обуславливают наличие дипольных моментов: 0.92, 2.23 и 2.44 Д соответственно. Учитывая близость энергий таутомеров и малые величины энергетических барьеров таутомерных переходов (менее 1 ккал/моль), в качестве дипольного момента 9,10-дигидроксиантрацена следует принять наибольшее из указанных значений.

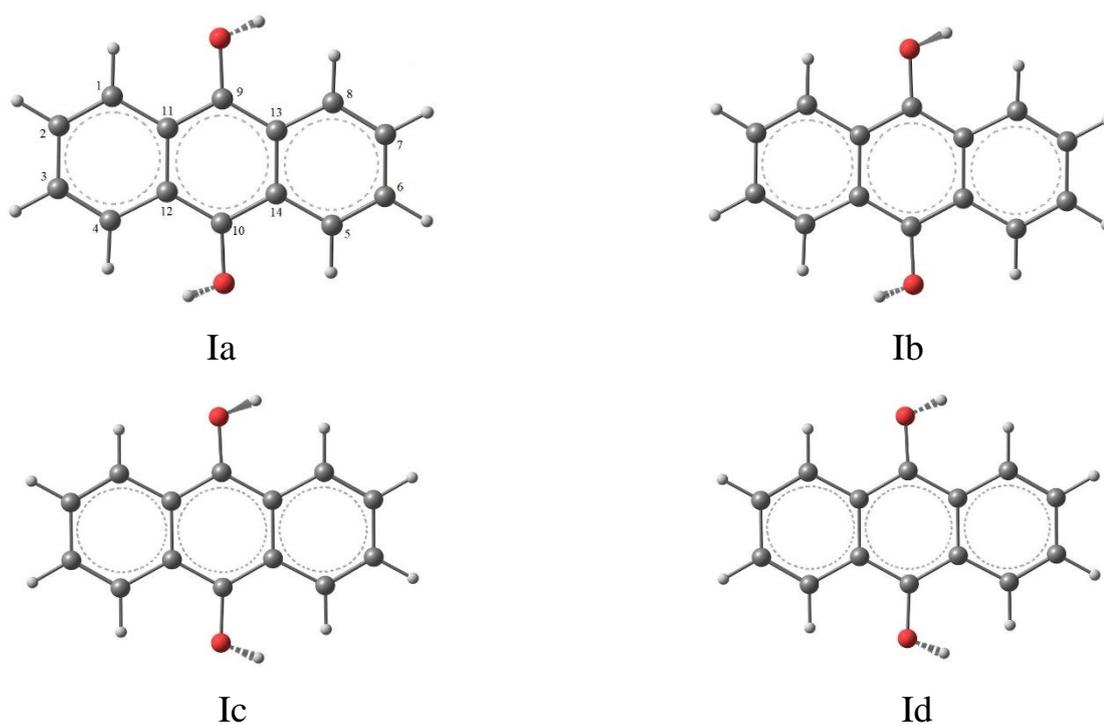


Рисунок 5.1. Конформеры 9,10-дигидроксиантрацена⁹

Вертикальные и адиабатические расчетные потенциалы ионизации конформеров 9,10-дигидроксиантрацена в вакууме: I^v 6.59 – 6.63 эВ и I^a 6.45 эВ. Вследствие эффектов поляризации в водном растворе расчетные величины I^a уменьшаются на 1.8 эВ ($\Delta\epsilon_{N/2}$ согласно теореме Купманса только 0.1 эВ). Гидратация эмитированного электрона влечет дополнительное снижение на величину разности работ выхода электрона в вакуум и в воду.¹⁰ Симметрия равновесных конфигураций после ионизации молекул повышается до C_{2h} или C_{2v} . Структуры катион-радикалов становятся плоскими.

В случае 9-гидроксиантрацена (рисунок 5.2) центральные циклы конформеров (IIa) и (IIb) содержат четырехкоординационный атом углерода, и фениленовые фрагменты некомпланарны. В силу содействия эффекта отталкивания неподеленных электронных пар гидроксильного атома кислорода от π -электронной системы и эффекта втягивания в нее протона [138] энергия конформера (IIb) на

⁹ На рисунке 5.1 для молекул (Ia) и (Ic) представлено по одной энантиомерной равновесной конфигурации.

¹⁰ Расчетный потенциал ионизации следует отличать от экспериментально определяемого порога ионизации молекулы в растворе.

3 ккал/моль выше энергии конформера (IIa).¹¹ Дипольный момент 2.26 Д оптимального конформера (IIa) с электростатически благоприятным трансoidalным расположением подвижных протонов меньше дипольного момента 3.55 Д *goid*-конформера (IIb).

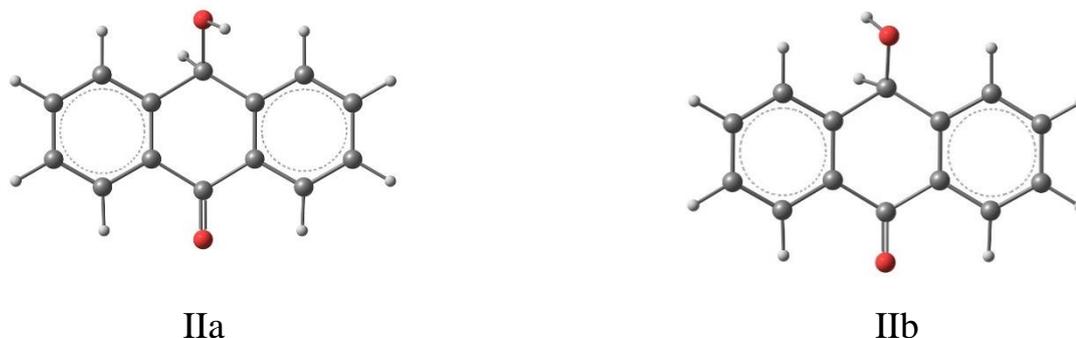


Рисунок 5.2. Конформеры 9-гидроксиантрацена

Расчеты предсказывают различное соотношение энергий молекул 9,10-дигидроксиантрацена и 9-гидроксиантрацена в вакууме [$E(\text{Ia}) > E(\text{IIa})$ на 3 ккал/моль] и в растворе [$E(\text{Ia}) < E(\text{IIa})$ на 3 ккал/моль]. Известно, что в спиртовом растворе преобладают молекулы (I), содержание которых в равновесной смеси таутомеров при комнатной температуре составляет 89% [139-140].

Потенциал ионизации доминирующего в вакууме конформера (IIa), как вертикальный 8.72 эВ, так и адиабатический 8.54 эВ на 2.1 эВ превосходит потенциалы ионизации конформеров (Ia) – (Id). Разница потенциалов ионизации таутомеров 2.1 эВ сохраняется в водном растворе. Молекулы (Ia) и (IIa) в воде характеризуются адиабатическими потенциалами ионизации 4.67 и 6.75 эВ.

Согласно результатам расчетов протолитическая диссоциация обоих таутомеров (I) и (II) дает моноанион 9,10-дигидроксиантрацена (III), представленный на рисунке 5.3. Концентрация анионного таутомера (IV), получающегося при отрыве гидроксильного протона от 9-гидроксиантрацена,

¹¹ Модифицированным методом атом-атомных потенциалов и методом ЯМР ранее получены различия конформационных энергий (IIa) – (IIb) 5 ккал/моль [138] и 4 ккал/моль [141] соответственно.

пренебрежимо мала, так как энергетический уровень этого таутомера на 23 ккал/моль в вакууме (на 21 ккал/моль в воде) выше уровня моноаниона (III).

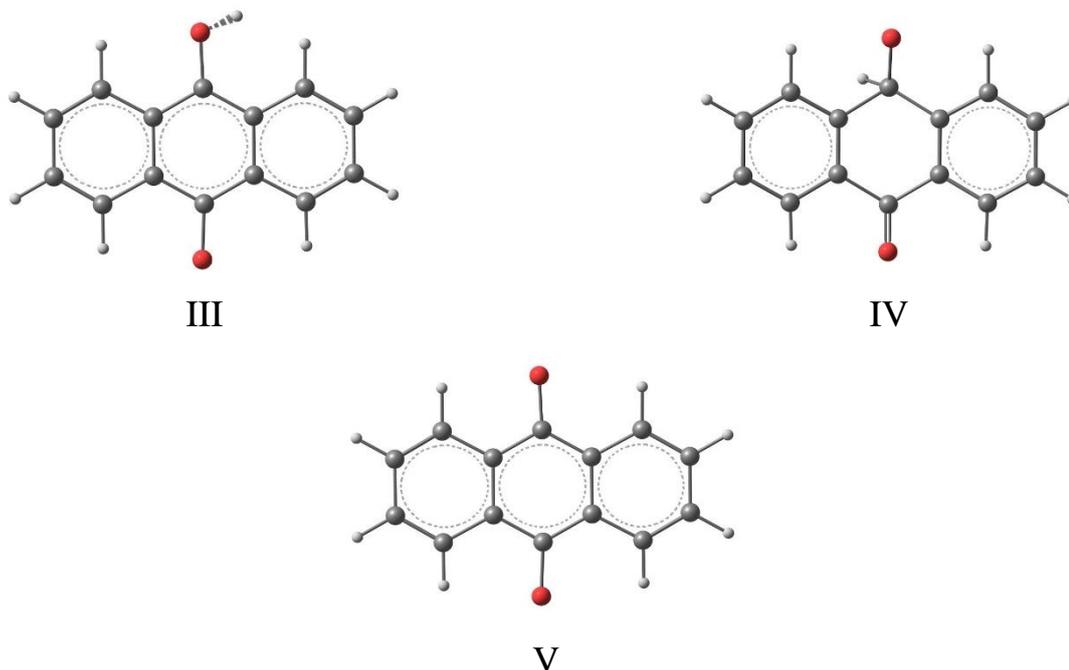


Рисунок 5.3. Таутомерные анионы (III), (IV) и дианион (V)

Структурной особенностью неплоского моноаниона (IV) является экваториальное расположение связи C^9-O^- и аксиальное расположение связи C^9-H , причем равновесная длина последней (1.152 Å в свободном состоянии и 1.138 Å в растворе) превышает обычную длину этой связи в молекуле (IIa): 1.098 Å в свободном состоянии и 1.097 Å в растворе.

Длина связи $C-O^-$ (1.25 – 1.27 Å) в моноанионе (III) ближе к длинам двойных связей $C=O$ (1.22 – 1.23 Å) в 9-гидроксиантроне (II), чем к длинам одинарных связей $C-OH$ (1.37 – 1.43 Å) в том же моноанионе (III) и молекулах (I), (II). В дианионе (V) углерод-кислородные связи короче связей $C-OH$ в 9,10-дигидроксиантрацене и гидроксиантроне, но длиннее связи $C-O^-$ в моноанионе 9,10-дигидроксиантрацена.

Таблица 5.1

Равновесные структурные параметры 9,10-дигидроксиантрацена (Ia), 9-гидроксиантрацена (IIa), анионов (III), (V) и анион-радикала (VI), вычисленные методом (RO)B3LYP.

| Параметр | В свободном состоянии | | | | В водном растворе | | | | |
|---|-----------------------|-------|-------|-------|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| | Ia | IIa | III | VI | Ia | IIa | III | V | VI |
| Межъядерные расстояния, Å | | | | | | | | | |
| C ¹ C ² | 1.367 | 1.390 | 1.374 | 1.379 | 1.369 | 1.391 | 1.373 | 1.374 | 1.380 |
| C ¹ C ¹¹ | 1.427 | 1.398 | 1.430 | 1.412 | 1.429 | 1.398 | 1.432 | 1.425 | 1.414 |
| C ² C ³ | 1.421 | 1.397 | 1.415 | 1.413 | 1.423 | 1.398 | 1.419 | 1.425 | 1.412 |
| C ³ C ⁴ | 1.368 | 1.386 | 1.380 | 1.379 | 1.369 | 1.387 | 1.377 | 1.374 | 1.380 |
| C ⁴ C ¹² | 1.429 | 1.402 | 1.408 | 1.412 | 1.429 | 1.404 | 1.416 | 1.425 | 1.414 |
| C ⁹ C ¹¹ | 1.403 | 1.518 | 1.404 | 1.465 | 1.406 | 1.518 | 1.406 | 1.441 | 1.462 |
| C ¹⁰ C ¹² | 1.405 | 1.490 | 1.466 | 1.465 | 1.407 | 1.486 | 1.455 | 1.441 | 1.462 |
| C ¹¹ C ¹² | 1.442 | 1.403 | 1.440 | 1.425 | 1.444 | 1.404 | 1.443 | 1.453 | 1.426 |
| C ¹⁰ =O | – | 1.220 | – | – | – | 1.227 | – | – | – |
| C–O [–] | – | – | 1.251 | 1.254 | – | – | 1.269 | 1.298 | 1.261 |
| C ⁹ –OH | 1.372 | 1.428 | 1.413 | – | 1.372 | 1.428 | 1.401 | – | – |
| O–H | 0.962 | 0.965 | 0.964 | – | 0.979 | 0.966 | 0.979 | – | – |
| C ¹ –H | 1.082 | 1.083 | 1.088 | 1.084 | 1.084 | 1.085 | 1.088 | 1.087 | 1.085 |
| C ² –H | 1.084 | 1.084 | 1.086 | 1.086 | 1.087 | 1.087 | 1.087 | 1.088 | 1.087 |
| Валентные и двугранные углы, град. | | | | | | | | | |
| C ¹¹ C ⁹ C ¹³ | 121.0 | 114.2 | 121.1 | 115.8 | 120.7 | 114.2 | 120.6 | 114.9 | 116.4 |
| C ¹² C ¹⁰ C ¹⁴ | 121.0 | 117.0 | 115.4 | 115.8 | 120.7 | 117.4 | 115.9 | 114.9 | 116.4 |
| C ⁹ OH | 109.3 | 107.4 | 107.3 | – | 111.3 | 107.8 | 108.8 | – | – |
| C ¹¹ C ⁹ OH | -158.4 | 65.1 | -95.4 | – | -141.7 | 65.2 | -75.4 | – | – |
| C ¹³ C ⁹ OH | 22.7 | -65.1 | 85.4 | – | 41.4 | 65.2 | 107.0 | – | – |

Отрицательные значения адиабатического потенциала ионизации -1.8 эВ, вычисленные методами (U)B3LYP и (RO)B3LYP, свидетельствуют о нестабильности свободного дианиона (V).¹² Однако, в результате взаимодействия дианиона с поляризующейся водной средой потенциал ионизации увеличивается до 2.47 эВ при расчете методом (U)B3LYP или 2.50 эВ при расчете методом (RO)B3LYP. Расчеты предсказывают четырехкратное уменьшение разности адиабатических потенциалов ионизации дианиона и электрически незаряженных молекул 9,10-дигидроксиантрацена от 4.86 эВ в вакууме до 1.25 эВ в воде.

При захвате электрона молекулой антрахинона или при отрыве электрона от дианиона (V) образуется анион-радикал (VI). Для него можно предположить

¹² При включении в базис диффузных функций атомов углерода и кислорода потенциал ионизации дианиона остается отрицательным и даже увеличивается по абсолютной величине: Γ^V -2.44 эВ, Γ^a -2.50 эВ.

альтернативные структурные формулы (VIa) и (VIb), соответствующие точечным группам симметрии C_{2v} и C_s (рисунок 5.4). Формула (VIa) получается удалением атома водорода из гидроксильной группы моноанина (III), формула (VIb) – от четырехкоординационного атома углерода моноаниона (IV). Расчеты «ограниченным» и «неограниченным» методами B3LYP не подтверждают ни одну из этих формул, а свидетельствуют о высокой симметрии (D_{2h}) анион-радикала (VI). Электронный заряд в равной степени сосредоточен на атомах кислорода. Свободная валентность распределена преимущественно между атомами кислорода и соседними атомами углерода (таблица 5.2).¹³ Адиабатический потенциал ионизации анион-радикала, вычисленный методом (RO)B3LYP, имеет положительные значения: 1.59 эВ в вакууме и 3.42 эВ в водной среде.

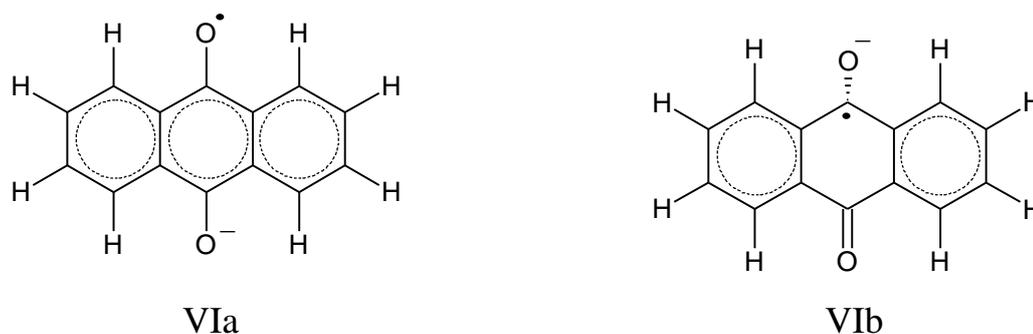


Рисунок 5.4. Альтернативные структурные формулы анион-радикала

Таблица 5.2

Атомные заряды и свободные валентности в анион-радикале (VI), вычисленные методом (RO)B3LYP.

| В свободном состоянии | | | | | В водном растворе | | | | |
|--------------------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| O | C ¹ | C ² | C ⁹ | C ¹¹ | O | C ¹ | C ² | C ⁹ | C ¹¹ |
| Атомные заряды (NPA [143-144]), а.е. | | | | | | | | | |
| -0.678 | -0.172 | -0.230 | 0.437 | -0.116 | -0.730 | -0.184 | -0.219 | 0.435 | -0.128 |
| Свободные валентности, а.е. | | | | | | | | | |
| 0.172 | 0.011 | 0.034 | 0.109 | 0.064 | 0.164 | 0.016 | 0.033 | 0.122 | 0.058 |

Таким образом, выполненные расчеты свидетельствуют о неплоской структуре и полярности 9,10-дигидроксиантрацена. Структурные параметры четырех близких по энергии конформеров, анионных и дианионной форм

¹³ Свободная валентность атома А характеризуется индексом D_A , предложенным в работе [142].

восстановленного антрахинона отличаются от предполагавшихся ранее при исследовании электронно-донорных свойств и реакционной способности антрахинона по отношению к модельным соединениям структурного звена лигнина при наличии восстанавливающих реагентов в водной щелочи.

Эффекты взаимодействия молекул и молекулярных ионов с поляризующейся средой (водой) столь велики, что ни количественная и ни качественная оценка электронно-донорных свойств и соотношения таутомеров восстановленных форм антрахинона без их учета не возможна. В частности, для водного раствора получено четырехкратное уменьшение разности потенциалов ионизации 9,10-дигидроксиантрацена и его дианиона. Последний, согласно результатам расчетов, может существовать только в растворе [145].

5.2. Структура и электронодонорные свойства 9-гидроксиантрацена и 9-антрона

Квантовохимический расчет методом B3LYP/6-311(d,p) показал, что как в газовой фазе, так и в воде энергетически выгодным является более полярный таутомер (VII) (3.66 Д в вакууме и 5.70 Д в воде). Дипольный момент таутомера (VIII) в результате действия реактивного поля растворителя увеличивается на 0.74 Д и составляет 2.01 Д. Относительная энергия таутомера (VIII) на 5.5 ккал/моль в вакууме (3.0 ккал/моль в воде) выше энергии таутомера (VII). Структуры таутомеров (VII) и (VIII) представлены на рисунке 5.5.

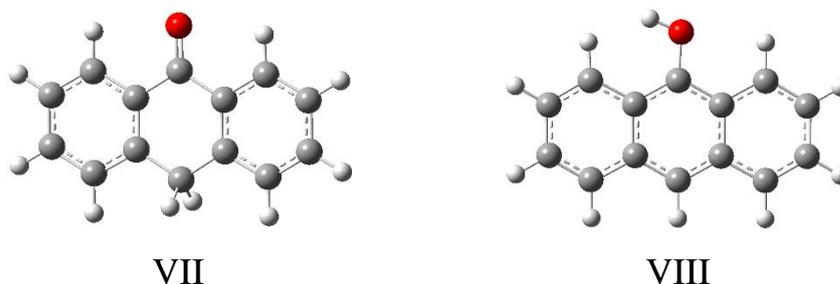


Рисунок 5.5. Структуры 9-антрона (VII) и 9-гидроксиантрацена (VIII)

В щелочных растворах происходит депротонирование таутомеров (VII) и (VIII). Структурные параметры образующейся анионной формы (IX) представлены

в таблице 5.3. Для отрыва протона от более энергетически выгодного таутомера (VII) необходимо затратить 337 ккал/моль в вакууме, для осуществления этого же процесса в воде требуется на 43 ккал/моль меньше.

Равновесным структурным параметрам соответствуют симметричные (C_s) конфигурация молекулы (VIII) и (C_{2v}) конфигурации молекулы (VII) и аниона (IX) в вакууме (таблица 5.3). В водном растворе таутомер (VII) и анион (IX) сохраняют эту группу симметрии, в то время как молекула (VIII) приобретает симметрию S_2 вследствие выхода из плоскости гидроксильного атома водорода: $\alpha_{\text{HOC}^9\text{C}^{14}} = 25.3^\circ$.

В молекуле (VIII) валентный угол α_{COH} составляет 109.9° в вакууме, в водном растворе он увеличивается до 112.5° . Угол α_{CHN} в молекуле 9-антрона (VII) в водном растворе немного уменьшается по сравнению со значением в вакууме (105.1°) и составляет 104.9° .

Метод (U)B3LYP/6-311(d,p) был использован для расчета энергии отрыва электрона от таутомеров и от соответствующей анионной формы. Для наиболее выгодной молекулы 9-антрона (VII) получен «вертикальный» потенциал ионизации в вакууме 8.53 эВ, близкий к экспериментальному значению 8.80 эВ [146]. Вычисленный (с учетом эффекта релаксации ядерной конфигурации после отрыва электрона) «адиабатический» потенциал ионизации для молекулы (VII) составляет 8.44 эВ. Вклад в потенциал ионизации нулевых колебаний составляет 0.09 эВ. «Вертикальный» ПИ молекулы (VIII) на 1.69 эВ ниже ПИ таутомера (VII). При отрыве электрона от таутомерных молекул (VII) и (VIII) их исходная симметрия сохраняется.

Взаимная поляризация молекулы и растворителя (воды), возрастающая после отрыва электрона и превращения молекулы в катион, обуславливает уменьшение ПИ на 1.8 эВ. Сильное электростатическое взаимодействие аниона с поляризованным растворителем, ослабевающее после потери электрического заряда, увеличивает энергию отрыва электрона от аниона на ту же величину (таблица 5.4). Теорема Купманса плохо описывает уменьшение ПИ и для этой таутомерной системы: $\Delta e_{N/2}$ составляет 0.04 эВ.

Таблица 5.3

Равновесные межъядерные расстояния в 9-антроне (VII), 9-гидроксиантрацене (VIII) и их анионной форме (IX) в вакууме и в водном растворе, Å

| Связь | В вакууме | | | В водном растворе | | |
|---------------------------------|-----------|-------|-------|-------------------|-------|-------|
| | VII | VIII | IX | VII | VIII | IX |
| C ¹ C ² | 1.374 | 1.377 | 1.389 | 1.373 | 1.374 | 1.392 |
| C ² C ³ | 1.415 | 1.428 | 1.402 | 1.420 | 1.425 | 1.400 |
| C ³ C ⁴ | 1.381 | 1.377 | 1.388 | 1.376 | 1.374 | 1.388 |
| C ⁴ C ¹² | 1.407 | 1.420 | 1.404 | 1.416 | 1.425 | 1.405 |
| C ¹² C ¹¹ | 1.440 | 1.456 | 1.406 | 1.443 | 1.453 | 1.408 |
| C ¹ C ¹¹ | 1.430 | 1.420 | 1.397 | 1.432 | 1.425 | 1.396 |
| C ¹¹ C ⁹ | 1.404 | 1.448 | 1.545 | 1.405 | 1.441 | 1.542 |
| C ⁹ C ¹⁴ | 1.404 | 1.448 | 1.545 | 1.406 | 1.441 | 1.542 |
| C ¹³ C ¹⁴ | 1.440 | 1.456 | 1.406 | 1.443 | 1.453 | 1.408 |
| C ⁵ C ¹³ | 1.408 | 1.420 | 1.404 | 1.416 | 1.425 | 1.405 |
| C ¹⁰ C ¹² | 1.466 | 1.448 | 1.489 | 1.455 | 1.441 | 1.486 |
| C ¹⁰ C ¹³ | 1.466 | 1.448 | 1.489 | 1.455 | 1.441 | 1.486 |
| C ⁵ C ⁶ | 1.380 | 1.377 | 1.388 | 1.377 | 1.374 | 1.388 |
| C ⁶ C ⁷ | 1.415 | 1.428 | 1.402 | 1.419 | 1.425 | 1.400 |
| C ⁷ C ⁸ | 1.374 | 1.377 | 1.389 | 1.373 | 1.374 | 1.392 |
| C ⁸ C ¹⁴ | 1.430 | 1.420 | 1.397 | 1.432 | 1.425 | 1.396 |
| C ⁹ O | 1.413 | 1.285 | 1.315 | 1.401 | 1.298 | 1.339 |
| C ¹⁰ O | 1.251 | 1.285 | 1.229 | 1.269 | 1.298 | 1.232 |
| C ⁹ H | – | – | 1.152 | – | – | 1.138 |
| OH | 0.964 | – | – | 0.979 | – | – |

Таблица 5.4

Энергии «вертикального» (v) и «адиабатического» (a) отрыва электрона в вакууме (I_{vac}^v , I_{vac}^a) и в воде (I_{aq}^a), вычисленные без учета и с учетом (числа в скобках) «нулевых» колебаний атомных ядер, эВ

| Молекула или ион | I_{vac}^v | I_{vac}^a | I_{aq}^a |
|------------------|-------------|-------------|-------------|
| VII | 8.53 | 8.44 (8.35) | 6.64 (6.52) |
| VIII | 6.84 | 6.73 (6.77) | 4.96 (4.96) |
| IX | 2.04 | 1.98 (2.03) | 3.84 (3.85) |

Для отрыва электрона от таутомера (VIII) необходимо затратить меньше энергии, чем от (VII), т.е. из двух таутомеров 9-гидроксиантрацен (VIII) обладает более нуклеофильным характером.

6. ПРОТОТРОПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ 4,5-ДИГИДРОКСИ-1,8-БИС(ДИМЕТИЛАМИНО)НАФТАЛИНА

6.1. Молекулярные формы 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталина

В настоящей работе методом РВЕ0 с использованием орбиталей $ss-pVTZ$ (для атомов N, O и связанных с ними подвижных атомов водорода H) и $ss-pVDZ$ (для атомов C и H нафталинового и метильных фрагментов) выполнены квантовохимические расчеты равновесных структурных параметров, ИК спектров, дипольных моментов и относительных энергий таутомеров (I), (I-a), (II-e) и (II-z) в газовой фазе и в ацетонитриле. Каждая из малополярных форм представлена на рисунке 6.1 одним энантиомером.

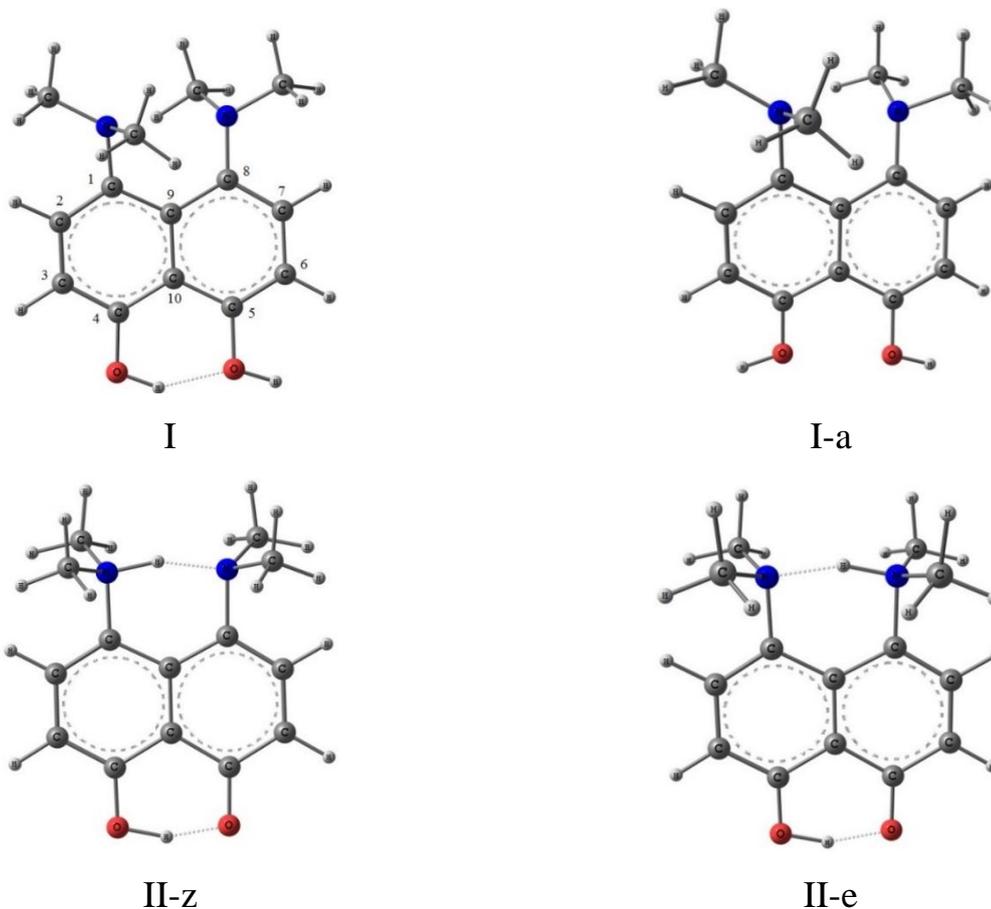


Рисунок 6.1. Малополярные и цвиттерионные формы 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталина

Результаты расчетов свидетельствуют о значительных структурных различиях молекул (I), (I-a) и (II). Молекула (I) несимметрична, а равновесная структура (I-a) характеризуется симметрией C_2 . Обе молекулы включают неплоский нафталиновый фрагмент. Один из атомов углерода (C') каждой группы $N(CH_3)_2$ расположен вблизи средней плоскости нафталинового фрагмента, а второй (C'') отдален от этой плоскости. В силу структурных особенностей каждая из молекул (I) и (I-a) имеет пару эквивалентных (энантиомерных) равновесных конфигураций, в которых атомы C'' расположены по разные стороны нафталинового фрагмента. Структурные параметры молекул (I) и (II) приведены в таблице 6.1.

Пространство между ядрами атомов азота занято неподеленными электронными парами. Внедрение протона в одну из двух эквивалентных неподеленных пар атомов азота при превращении (I) \rightarrow (II) приводит к повороту обеих групп $N(CH_3)_2$ вокруг связей CN. В результате цвиттер-ион обретает плоскость симметрии, в которой лежат ядра атомов нафталинового фрагмента, азота и кислорода. Вследствие несимметричности внутримолекулярных водородных связей возможна пара прототропных таутомеров (II-e) и (II-z) с симметрией C_s .

Из сопоставления вычисленных относительных энергий молекул (таблица 6.2) следует вывод об энергетической предпочтительности в свободном состоянии малополярного таутомера (I) с несимметричной внутримолекулярной водородной связью $O^4-H \cdots O^5$. Структура (I-a), в которой подвижный атом водорода гидроксильной группы максимально удален от соседнего атома O^5 , соответствует локальному минимуму молекулярной энергии. Конформационный переход (I) \rightarrow (I-a) сопровождается разрывом водородной связи и требует затраты 7 ккал/моль. Значительный вклад в эту величину, очевидно, вносит энергия отталкивания неподеленных электронных пар атомов кислорода в структуре (I-a).

Таблица 6.1

Равновесные межъядерные расстояния в таутомерах (I), (II) и в катионах (II)·H⁺, Å

| Связь | I | I-a | II-e | II-z | (II-e)·H ⁺ | (II-z)·H ⁺ |
|--|-------|-------|-------|-------|-----------------------|-----------------------|
| Газовая фаза | | | | | | |
| C ¹ C ² | 1.386 | 1.383 | 1.386 | 1.384 | 1.381 | 1.377 |
| C ¹ C ⁹ | 1.442 | 1.446 | 1.427 | 1.425 | 1.424 | 1.424 |
| C ² C ³ | 1.399 | 1.401 | 1.393 | 1.392 | 1.393 | 1.393 |
| C ³ C ⁴ | 1.377 | 1.376 | 1.398 | 1.403 | 1.386 | 1.387 |
| C ⁴ C ¹⁰ | 1.433 | 1.431 | 1.430 | 1.433 | 1.434 | 1.436 |
| C ⁵ C ¹⁰ | 1.426 | 1.431 | 1.458 | 1.453 | 1.428 | 1.427 |
| C ⁵ C ⁶ | 1.369 | 1.376 | 1.421 | 1.416 | 1.377 | 1.376 |
| C ⁶ C ⁷ | 1.404 | 1.401 | 1.384 | 1.387 | 1.401 | 1.401 |
| C ⁷ C ⁸ | 1.383 | 1.383 | 1.390 | 1.392 | 1.373 | 1.375 |
| C ⁸ C ⁹ | 1.449 | 1.446 | 1.423 | 1.422 | 1.430 | 1.432 |
| C ⁹ C ¹⁰ | 1.445 | 1.446 | 1.430 | 1.429 | 1.441 | 1.441 |
| C ¹ N ¹ / C ¹ B | 1.414 | 1.412 | 1.461 | 1.471 | 1.456 | 1.469 |
| C ⁸ N ⁸ | 1.409 | 1.412 | 1.471 | 1.461 | 1.468 | 1.455 |
| C ⁴ O ⁴ | 1.355 | 1.361 | 1.321 | 1.314 | 1.337 | 1.335 |
| C ⁵ O ⁵ | 1.381 | 1.361 | 1.275 | 1.282 | 1.360 | 1.362 |
| NMe' / N ¹ Me | 1.441 | 1.441 | 1.465 | 1.478 | 1.472 | 1.483 |
| NMe'' / N ⁸ Me | 1.452 | 1.452 | 1.479 | 1.466 | 1.482 | 1.471 |
| N ¹ H / N ¹ B | – | – | 1.543 | 1.123 | 1.467 | 1.110 |
| N ⁸ H / N ⁸ B | – | – | 1.105 | 1.505 | 1.137 | 1.522 |
| O ⁴ H ⁴ | 0.966 | 0.960 | 1.045 | 1.073 | 0.967 | 0.968 |
| O ⁵ H ⁴ | 1.724 | – | 1.430 | 1.370 | 1.750 | 1.736 |
| O ⁵ H ⁵ | 0.959 | 0.960 | – | – | 0.961 | 0.961 |
| Раствор в ацетонитриле | | | | | | |
| C ¹ C ² | 1.387 | 1.385 | 1.383 | 1.379 | 1.379 | 1.375 |
| C ¹ C ⁹ | 1.446 | 1.447 | 1.430 | 1.427 | 1.428 | 1.425 |
| C ² C ³ | 1.402 | 1.402 | 1.399 | 1.399 | 1.398 | 1.397 |
| C ³ C ⁴ | 1.376 | 1.377 | 1.390 | 1.393 | 1.383 | 1.384 |
| C ⁴ C ¹⁰ | 1.434 | 1.434 | 1.431 | 1.432 | 1.433 | 1.434 |
| C ⁵ C ¹⁰ | 1.429 | 1.432 | 1.453 | 1.449 | 1.428 | 1.427 |
| C ⁵ C ⁶ | 1.371 | 1.376 | 1.408 | 1.405 | 1.376 | 1.376 |
| C ⁶ C ⁷ | 1.405 | 1.402 | 1.394 | 1.396 | 1.402 | 1.402 |
| C ⁷ C ⁸ | 1.386 | 1.385 | 1.383 | 1.386 | 1.372 | 1.376 |
| C ⁸ C ⁹ | 1.449 | 1.448 | 1.425 | 1.426 | 1.429 | 1.432 |
| C ⁹ C ¹⁰ | 1.445 | 1.449 | 1.434 | 1.433 | 1.441 | 1.440 |
| C ¹ N ¹ / C ¹ B | 1.410 | 1.410 | 1.455 | 1.470 | 1.453 | 1.468 |
| C ⁸ N ⁸ | 1.408 | 1.410 | 1.470 | 1.456 | 1.467 | 1.452 |
| C ⁴ O ⁴ | 1.362 | 1.360 | 1.337 | 1.332 | 1.348 | 1.346 |
| C ⁵ O ⁵ | 1.374 | 1.365 | 1.297 | 1.303 | 1.359 | 1.361 |
| NMe' / N ¹ Me | 1.443 | 1.443 | 1.467 | 1.482 | 1.470 | 1.483 |
| NMe'' / N ⁸ Me | 1.452 | 1.452 | 1.482 | 1.467 | 1.483 | 1.469 |
| N ¹ H / N ¹ B | – | – | 1.557 | 1.109 | 1.510 | 1.105 |
| N ⁸ H / N ⁸ B | – | – | 1.097 | 1.531 | 1.112 | 1.526 |
| O ⁴ H ⁴ | 0.972 | 0.976 | 1.049 | 1.067 | 0.970 | 0.971 |
| O ⁵ H ⁴ | 1.685 | – | 1.415 | 1.377 | 1.714 | 1.706 |
| O ⁵ H ⁵ | 0.979 | 0.962 | – | – | 0.962 | 0.962 |

Таблица 6.2

Дипольные моменты (μ) и относительные энергии (ΔE) молекул

| Молекула | μ , Д | | ΔE , ккал/моль | |
|----------|--------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | Газовая фаза | Раствор в ацетонитриле | Газовая фаза | Раствор в ацетонитриле |
| I | 3.00 | 4.46 | 0.0 | 6.4 |
| I-a | 0.91 | 1.35 | 6.9 | 12.6 |
| II-e | 13.64 | 19.40 | 2.0 | 0.1 |
| II-z | 13.86 | 19.72 | 1.9 | 0.0 |

Энергии двух цвиттер-ионных прототропных таутомеров (II-z) и (II-e), каждый из которых включает две несимметричные водородные связи (O–H \cdots O и N–H \cdots N), различаются лишь на 0.1 ккал/моль (с учетом «нулевых» колебаний). Расчет равновесной структуры цвиттер-иона при точечной группе симметрии C_{2v} дал два мнимых волновых числа в колебательном спектре: $i853$ и $i657$ см $^{-1}$, которые отвечают антисимметричному и симметричному колебаниям двух подвижных протонов. Эта структура соответствует потенциальному барьеру двухпротонного внутримолекулярного переноса, то есть синхронного переноса протона в пределах водородной связи O–H \cdots O $^-$ и протона в пределах водородной связи N $^+$ –H \cdots N. Расчетная высота барьера составляет 1.4 ккал/моль относительно (II-e) и 0.7 ккал/моль относительно (II-z). При учете «нулевых» колебаний в гармоническом приближении энергетический барьер исчезает.

Реактивное поле растворителя усиливает полярность таутомеров (II) и стабилизирует их относительно превращения в таутомер (I). Поэтому в ацетонитриле и в других полярных растворителях цвиттер-ионы (II) доминируют над малополярными молекулами (I). Можно предположить, что малополярные таутомеры присутствуют в кристалле в составе дефектов кристаллической решетки, возникающих в результате топомимической реакции переноса протона от атомов азота одной молекулы к атомам кислорода соседней молекулы.

6.2. Электрооптические свойства цвиттер-ионных форм 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталина

Бледно-желтые моноклинные кристаллы, характеризующиеся пространственной группой $P2_1/n$ и наличием четырех молекул (II-e) в ячейке [39], из-за своей симметрии не могут обладать нелинейными оптическими свойствами и генерировать вторую гармонику лазерного излучения. Вместе с тем, в качестве нелинейной оптической среды при определенных условиях может быть использован раствор ориентированных внешним электрическим полем цвиттер-ионов (II), которые не дают максимумов в видимой области спектра поглощения света (таблица 6.3) и обладают высокими первыми гиперполяризуемостями (таблица 6.4). По вычисленным молекулярным электрооптическим характеристикам цвиттер-ионные таутомеры (II-e) и (II-z) превосходят известные своими нелинейными оптическими свойствами *m*-нитроанилин [32] и ванилин [25, 135].

Таблица 6.3

Длины волн и силы осцилляторов электронных переходов $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_2$ в цвиттер-ионах, вычисленные методом TD PBE0/cc-pV(D,T)Z

| Цвиттер-ион | Длины волн, нм | | Силы осцилляторов ¹⁴ | |
|-------------|----------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|
| | Газовая фаза | Раствор в ацетонитриле | Газовая фаза | Раствор в ацетонитриле |
| II-e | 327 | 323 | 0.154 (0.172) | 0.206 (0.228) |
| | 313 | 312 | 0.126 (0.128) | 0.161 (0.165) |
| II-z | 339 | 330 | 0.119 (0.134) | 0.175 (0.194) |
| | 315 | 314 | 0.138 (0.143) | 0.172 (0.177) |

Цвиттер-ионы, обладая большими дипольными моментами, должны ориентироваться параллельно вектору напряженности электрического поля. Такой ориентации препятствует образование в растворе неполярных молекулярных пар. При антипараллельной ориентации двух дипольных моментов в каждой

¹⁴ Силы осцилляторов получены с использованием переходных дипольных моментов и (в скобках) переходных импульсов. Оба указанных длинноволновых синглет-синглетных перехода относятся к $\pi \rightarrow \pi^*$ -типу и поляризованы в плоскости xu нафталиновых циклов: $S_0 \rightarrow S_1$ вдоль общей связи C^9-C^{10} (x) и $S_0 \rightarrow S_2$ вдоль «длинной» оси y .

молекулярной паре происходит потеря первой гиперполяризуемости и существенное снижение поляризации раствора внешним электрическим полем. Процесс димеризации в некоторой мере подавляется высокой напряженностью электрического поля.

Таблица 6.4

Главные значения тензора поляризуемости (α_{xx} , α_{yy} , α_{zz}), среднее значение поляризуемости (α_{av}), норма вектора гиперполяризуемости ($|\mathbf{b}|$) и его проекция (b_μ), а. е.

| Молекула | α_{xx} | α_{yy} | α_{zz} | α_{av} | $ \mathbf{b} $ | b_μ |
|------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|---------|
| Газовая фаза | | | | | | |
| П-е | 232 | 214 | 101 | 183 | 980 | 978 |
| П-z | 232 | 215 | 101 | 183 | 973 | 972 |
| <i>m</i> -NA | 122 | 105 | 44 | 90 | 396 | -374 |
| Раствор в ацетонитриле | | | | | | |
| П-е | 311 | 306 | 129 | 249 | 1571 | 1554 |
| П-z | 310 | 308 | 129 | 249 | 1602 | 1602 |

Для того чтобы способствовать коаксиальной или параллельной ориентации молекулярных диполей при их электростатическом притяжении можно поместить активные молекулы в полимер (см. гл. 8 в книге [32]), окружить нанокольцами¹⁵, заключить их в прозрачные органические кавитанды (см. раздел 4.2.3.4 в книге [147])¹⁶, присоединить к ним многоатомные пространственно протяженные группы. Представляют интерес также реакции Дильса–Альдера, с помощью которых можно пытаться получить структуры, подобные *трис*-аддукту 2,3,5,6,7,8-гексаметилендицикло[2.2.2]октана, изображенному на рисунке 6.2. Возможно, выход аддуктов с необходимыми электрооптическими свойствами в реакциях Дильса–Альдера повысится при воздействии на реакционную смесь электрическим полем [148].

¹⁵ Известными примерами нанокольца являются циклодекстрины и макроциклические полиэферы в составе ротаксанов и катенанов [147].

¹⁶ Кавитандами могли бы служить также прозрачные, прочные и химически инертные полые силоксановые кластеры, аналогичные силсесквиоксанам $(\text{RSiO}_{1.5})_n$. Надлежащим выбором групп R при атомах кремния можно обеспечить хорошую растворимость наноклетки вместе с заключенной в ней молекулой в определенном растворителе.

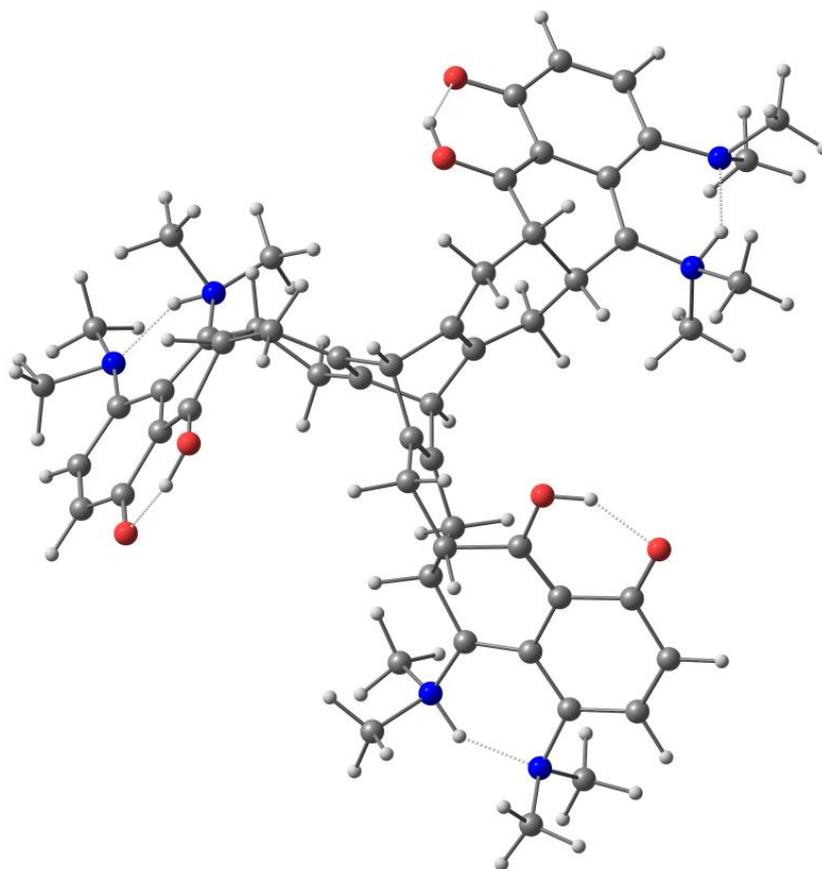


Рисунок 6.2. Один из прототропных таутомеров гипотетического аддукта Дильса-Альдера, включающего цвиттер-ионные фрагменты

6.3. Средство к протону малополярных и цвиттер-ионных форм 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталина

При захвате протона молекула (I) и цвиттер-ионы (II) превращаются в катион $(II) \cdot H^+$, для которого получены два локальных минимума энергии, отвечающих прототропным таутомерам $(II-e) \cdot H^+$ и $(II-z) \cdot H^+$ (рисунок 6.3). Энергия $(II-z) \cdot H^+$ в вакууме ниже энергии $(II-e) \cdot H^+$ на 0.3 ккал/моль, в ацетонитриле – на 0.2 ккал/моль. Равновесные структурные параметры таутомеров $(II-e) \cdot H^+$ и $(II-z) \cdot H^+$ существенно различаются только в области водородной связи $N-H \cdots N$ (таблице 6.1).

Вычисленное нами средство молекулы (I) к протону в газовой фазе составляет 251 ккал/моль, что на 4 ккал/моль выше средства 1,8-бис(диметиламино)нафталина (III). Это значение согласуется с данными работы [40]. Для цвиттер-ионов (II-z) разность меньше на величину энергетического эффекта таутомерного превращения, то есть на 2 ккал/моль, таким образом средство к

протону оценивается в 253 ккал/моль. Однако, большее значение сродства к протону не служит доказательством того, что вещество является лучшей «протонной губкой».

Величины АРА, вычисленные как разности энергий равновесных структур основания и сопряженной кислоты с учетом или без учета энергий нулевых колебаний, представлены в таблице 6.5. VPA естественно отождествлять с разностью энергии равновесной структуры основания и энергии неравновесной структуры сопряженной кислоты, в которой сохраняются структурные параметры основания, но положение подвижного протона отвечает условному минимуму энергии.

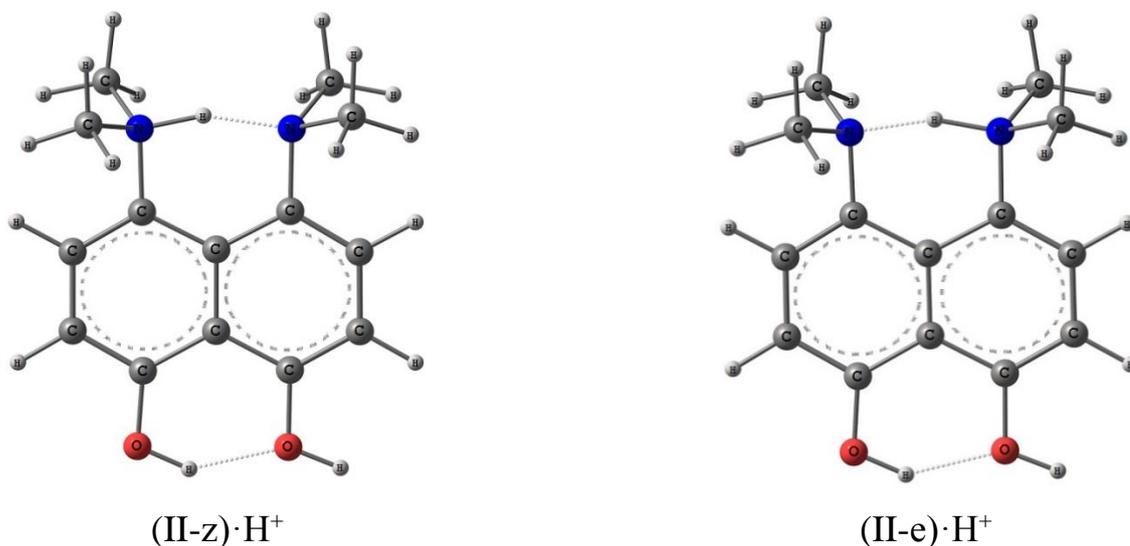


Рисунок 6.3. Протонированные формы 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталина

Таблица 6.5

«Адиабатическое» с учетом (без учета – в скобках) нулевой колебаний и «вертикальное» сродство к протону, ккал/моль

| Молекула | АРА | VPA | АРА–VPA |
|----------|-----------|-----|---------|
| I | 251 (260) | 241 | 19 |
| II-z | 253 (263) | 251 | 12 |
| III | 247 (255) | 235 | 20 |
| IV | 235 (245) | 241 | 4 |

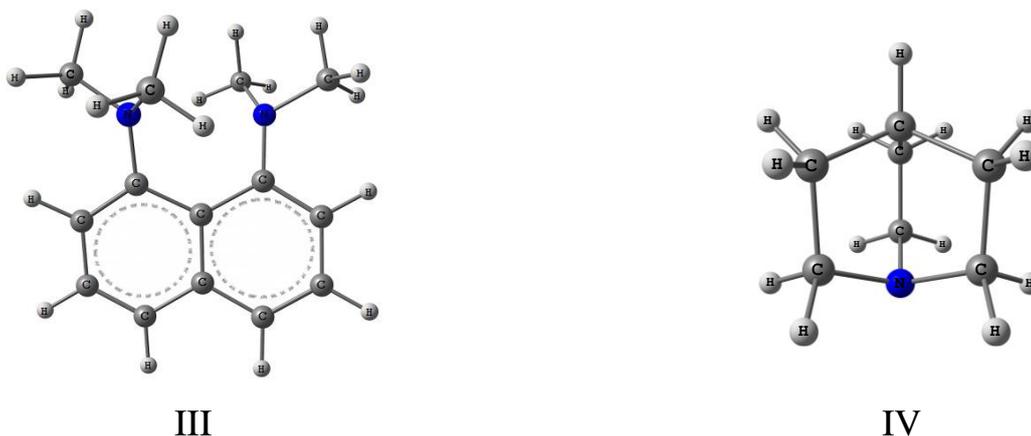


Рисунок 6.4. 1,8-бис(диметиламино)нафталин (III) и хинуклидин (IV)

В случае цвиттер-ионов (II), преобладающих в растворе, вычисленная разность величин АРА 263 ккал/моль и VРА 251 несколько больше, чем в случае хинуклидина, но меньше чем для 1,8-бис(диметиламино)нафталина (III). Поэтому как «протонная губка» соединение (II) будет намного слабее чем соединение (III).

Таким образом, согласно результатам квантовохимических расчетов возможно сосуществование нескольких прототропных таутомеров 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталина. В газовой фазе энергетически предпочтительны малополярные молекулы с одной несимметричной внутримолекулярной водородной связью $O-H\cdots O$. В поляризуемой среде, в частности, в ацетонитриле доминирует пара близких по энергии цвиттер-ионных таутомеров с несимметричными внутримолекулярными водородными связями $O-H\cdots O$ и $N-H\cdots N$. Эти цвиттер-ионы представляют интерес не только как основания Брэнстеда, но и как высокополярные молекулы с нелинейными электрооптическими свойствами.

7. ВЫРОЖДЕННАЯ И КВАЗИВЫРОЖДЕННАЯ ТАУТОМЕРИЯ

7.1. Структура и электрооптические свойства комплекса катиона BH_2^+ с 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталином

Равновесные межъядерные расстояния N^1B и N^8B в гипотетическом цвиттер-ионе (I), структура которого представлена на рисунке 7.1, с точностью до 0.002 Å совпадают. Его дипольный момент, поляризуемость и первая гиперполяризуемость (таблица 7.1) мало отличаются от соответствующих характеристик цвиттер-ионов 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталина, рассмотренных в предыдущем разделе, но имеются существенные структурные особенности (таблица 7.2). Расчеты выполнены методом РВЕ0 с использованием орбиталей cc-pVTZ (для атомов N, O, B и связанных с ними подвижных атомов водорода H) и cc-pVDZ (для атомов C и H нафталинового и метильных фрагментов).

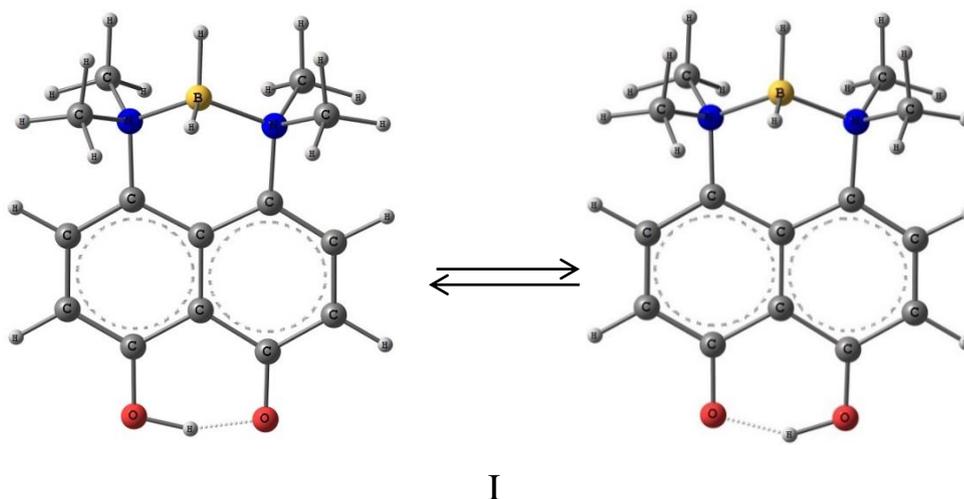


Рисунок 7.1. Вырожденная прототропная таутомерия цвиттер-иона (I)

Одна из бор-водородных связей BH' в цвиттер-ионе (I) прилегает к плоскости, вблизи которой локализованы ядра атомов нафталинового остова, азота и кислорода, а другая связь BH'' почти ортогональна этой плоскости. Поэтому равновесная конфигурация (I) асимметрична, и перенос протона от гидроксильной группы к соседнему атому O^- преобразует рассматриваемый цвиттер-ион в его энантиомер [148]. Здесь мы встречаемся с примером истинно вырожденной

таутомерии, в которой два эквивалентных таутомера различаются абсолютными конфигурациями (рисунок 7.1).

Таблица 7.1

Главные значения тензора поляризуемости, среднее значение поляризуемости, норма вектора гиперполяризуемости, его проекция норма вектора дипольного момента, а. е.

| Молекула | α_{xx} | α_{yy} | α_{zz} | α_{av} | $ \mathbf{b} $ | b_{μ} | $ \boldsymbol{\mu} $ |
|------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|-----------|----------------------|
| Газовая фаза | | | | | | | |
| I | 243 | 223 | 111 | 192 | 902 | 898 | 4.74 (12.05) |
| Раствор в ацетонитриле | | | | | | | |
| I | 331 | 321 | 145 | 266 | 1763 | 1711 | 6.86 (17.44) |

Примечание. В скобках приведены значения дипольных моментов в дебаях.

Энергетический барьер, разделяющий энантиомеры соединения (I), очень мал (0.5 ккал/моль относительно минимума) и исчезает при учете «нулевых» колебаний в гармоническом приближении.

Аналогичный протонный перенос вдоль линии внутримолекулярной водородной связи при наличии у переходной структуры оси симметрии второго порядка, проходящей через подвижный протон, оставил бы молекулу неизменной. Квазивырожденная таутомерия в этом случае может достигаться несимметричным изотопным замещением, например, заменой одного из двух ядер ^{16}O в водородной связи на ядро ^{17}O . Энергии «нулевых» колебаний у таких таутомеров различаются мало.

Гетеролитический разрыв связи NH'' с переносом протона к атому кислорода O^- депротонированной в цвиттер-ионе гидроксильной группы согласно результатам квантовохимического расчета сопровождается раскрытием гетероцикла, превращением цвиттер-иона (I) в молекулу [4,5-дигидрокси-8-(диметиламино)нафтил](диметиламино)борана (II, рисунок 7.2) и выделением 20 ккал/моль. Дипольный момент молекулы – 4.78 Д в газовой фазе и 7.84 Д в ацетонитриле. Сохранившаяся связь NH' , располагавшаяся в упомянутой плоскости цвиттер-иона (I), оказывается ортогональной плоскости молекулы (II).

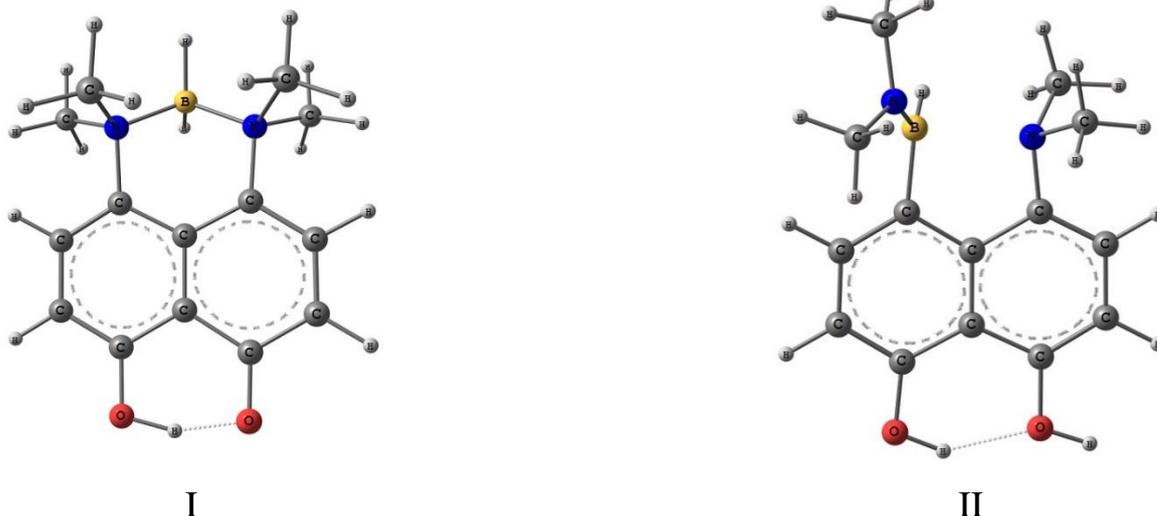


Рисунок 7.2. Гипотетические аддукты с BH_2^+

Таблица 7.2

Равновесные межъядерные расстояния в борсодержащих изомерах (I) и (II), Å

| Связь | I | II | I | II |
|---|--------------|-------|------------------------|-------|
| | Газовая фаза | | Раствор в ацетонитриле | |
| C^1C^2 | 1.384 | 1.385 | 1.381 | 1.384 |
| C^1C^9 | 1.423 | 1.417 | 1.425 | 1.416 |
| C^2C^3 | 1.392 | 1.407 | 1.397 | 1.412 |
| C^3C^4 | 1.397 | 1.384 | 1.390 | 1.385 |
| C^4C^{10} | 1.431 | 1.428 | 1.431 | 1.427 |
| C^5C^{10} | 1.455 | 1.424 | 1.450 | 1.426 |
| C^5C^6 | 1.418 | 1.377 | 1.405 | 1.379 |
| C^6C^7 | 1.383 | 1.413 | 1.392 | 1.415 |
| C^7C^8 | 1.394 | 1.373 | 1.386 | 1.373 |
| C^8C^9 | 1.419 | 1.420 | 1.422 | 1.414 |
| C^9C^{10} | 1.432 | 1.428 | 1.436 | 1.422 |
| $\text{C}^1\text{N}^1 / \text{C}^1\text{B}$ | 1.478 | 1.583 | 1.476 | 1.593 |
| C^8N^8 | 1.480 | 1.442 | 1.477 | 1.451 |
| C^4O^4 | 1.318 | 1.355 | 1.332 | 1.359 |
| C^5O^5 | 1.277 | 1.375 | 1.298 | 1.369 |
| $\text{NMe}^1 / \text{N}^1\text{Me}$ | 1.488; 1.491 | 1.442 | 1.495; 1.494 | 1.442 |
| $\text{NMe}^8 / \text{N}^8\text{Me}$ | 1.496; 1.491 | 1.460 | 1.497; 1.494 | 1.471 |
| $\text{N}^1\text{H} / \text{N}^1\text{B}$ | 1.593 | 1.425 | 1.593 | 1.447 |
| $\text{N}^8\text{H} / \text{N}^8\text{B}$ | 1.595 | 2.144 | 1.592 | 1.929 |
| O^4H^4 | 1.053 | 0.965 | 1.058 | 0.968 |
| O^5H^4 | 1.409 | 1.807 | 1.391 | 1.805 |
| O^5H^5 | — | 0.959 | — | 0.961 |

Связь BN^1 в молекуле (II) на 0.17 Å короче связей BN^1 и BN^8 в цвиттер-ионе (I). Ее равновесная длина 1.425 Å близка к среднеарифметическому значению рентгенографических длин связей BN 1.40 Å и 1.43 Å в кристаллическом

(диметиламино)диметилборане [149]. Равновесное межъядерное расстояние BN^{δ} 2.144 Å меньше расстояния $\text{N}'\text{N}^{\delta}$ в цвиттер-ионе (I), но превышает длину ковалентной связи атомов бора и азота.

7.2. Энантиомеры 8-оксо-4,4а,5,8-тетрагидронафт-1-ола

Еще одним примером вырожденной таутомерии являются родственные ахиральному 3-гидроксипроп-2-ен-1-олю (III) энантиомеры (\pm)-8-оксо-4,4а,5,8-тетрагидронафт-1-ола (IV), структуры (рисунок 7.3) которых исследованы квантовохимическим методом M06-2X/cc-pVTZ.

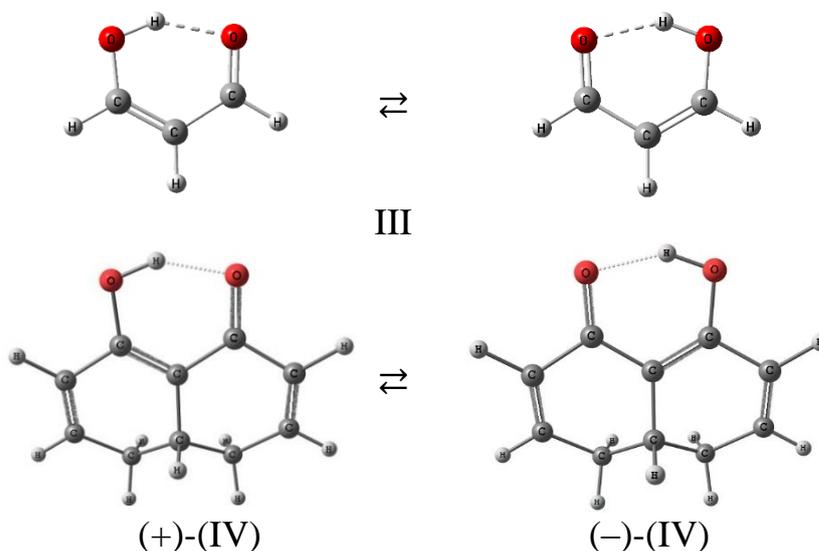


Рисунок 7.3. Структуры 3-гидроксипроп-2-ен-1-оля (III) и энантиомеров (\pm)-8-оксо-4,4а,5,8-тетрагидронафт-1-ола (IV)

Гидроксипропенальные фрагменты молекул (IV) характеризуются равновесными межъядерными расстояниями $\text{C}=\text{C}$ 1.366 Å, $\text{C}-\text{C}$ 1.442 Å, $\text{C}=\text{O}$ 1.240 Å, $\text{C}-\text{O}$ 1.321 Å, $\text{O}-\text{H}$ 0.999 Å, $\text{O}\cdots\text{H}$ 1.630 Å и $\text{O}\cdots\text{O}$ 2.536 Å. Расчетные колебательные спектры энантиомеров содержат только вещественные волновые числа $\nu \geq 109 \text{ см}^{-1}$. Валентному колебанию связи $\text{O}-\text{H}$ соответствует $\nu 3107 \text{ см}^{-1}$. Спектр переходной структуры включает единственное мнимое волновое число $i1198 \text{ см}^{-1}$. Высота энергетического барьера E_{H} с учетом нулевых колебаний составляет 0.3 ккал/моль.

Знаки (+) и (-) приписаны энантиомерам (\pm)-(IV) на основании рассчитанных величин удельного вращения $[\alpha]_{\text{D}} = \pm 156 \text{ град}\cdot\text{см}^3/(\text{г}\cdot\text{дм})$ плоско-поляризованного

света с длиной волны 589 нм. Заметим, что методом РВЕ0 получены близкие величины $[\alpha]_D = \pm 152 \text{ град}\cdot\text{см}^3/(\text{г}\cdot\text{дм})$.

С целью подтверждения достоверности расчета знаков удельного вращения $[\alpha]_D$ были выполнены тестовые расчеты величин удельного вращения $[\alpha]_D$ оптически чистого бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-она (V) с применением методов V3LYP, РВЕ0 и M06-2X и базисного набора cc-pVTZ. Вычисленная величина $[\alpha]_D$ для свободных молекул (V) +1070, +1067 и +891 град·см³/(г·дм) увеличивается в хлороформе до величины +1194, 1195 и 1002 град·см³/(г·дм) соответственно, приближаясь к экспериментальному значению +1233 град·см³/(г·дм), которое получено как отношение измеренной величины $[\alpha]_D$ +592 град·см³/(г·дм) к оптической чистоте образца 0.48 (48%) [150]. В случае (*P*)-гексагелицена (VI) в газовой фазе метод РВЕ0 дает $[\alpha]_D$ +4384 град·см³/(г·дм) для газовой фазы и +3924 град·см³/(г·дм) для раствора в хлороформе. Последняя величина на 6% больше экспериментально измеренной величины +3707 град·см³/(г·дм) [151]. Структуры молекул (V) и (VI) представлены на рисунке 7.4.

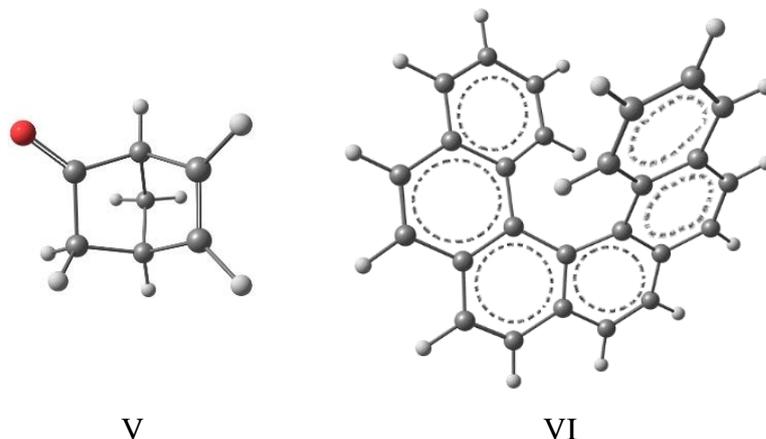


Рисунок 7.4. Структуры молекул бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-она (V) и (*P*)-гексагелицена (VI)

7.3. Вырожденная валентная таутомерия производных бульвалена

Примерами истинно вырожденной валентной таутомерии могут служить рацемизация углеводородов (\pm)-(VII) [152] и (\pm)-(VIII) с удельным вращением $[\alpha]_D \pm 172$ и ± 51 град·см³/(г·дм), вычисленными методом M06-2X/cc-pVTZ. Расчетные величины $E_{\text{т}}$ для них составляют 12.6 и 12.2 ккал/моль соответственно. Вырожденные таутомеры различаются абсолютной конфигурацией (рисунок 7.5), отображаемой стереохимической структурной формулой.

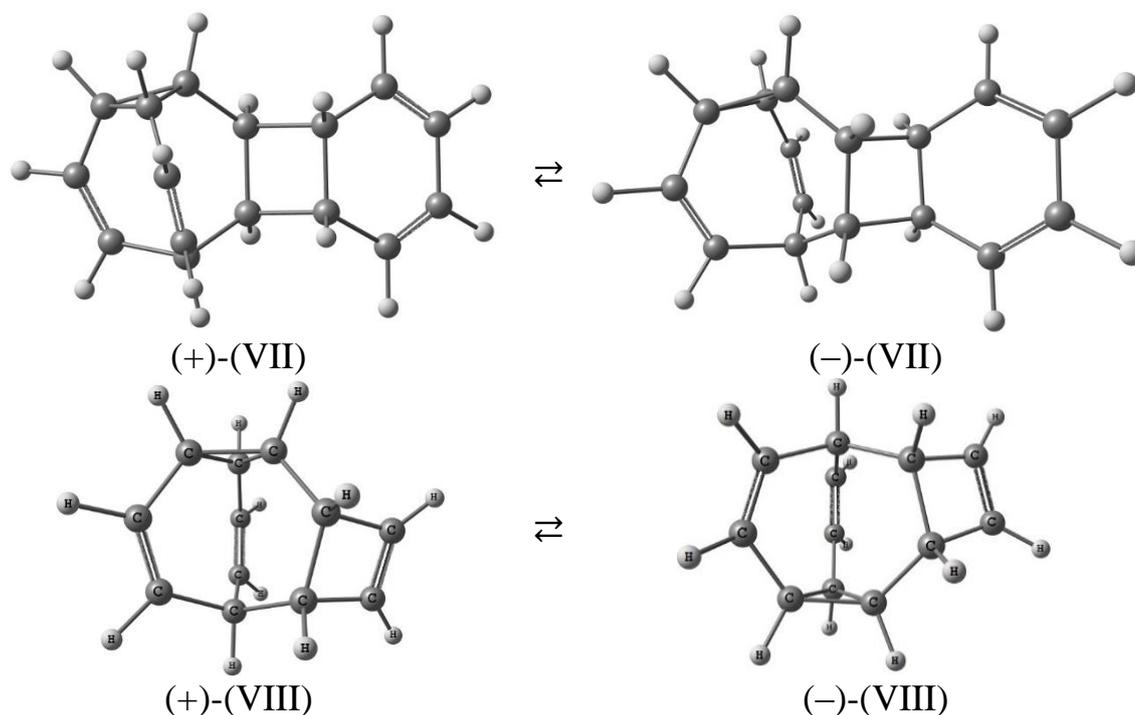


Рисунок 7.5. Вырожденная валентная таутомерия производных бульвалена

Таким образом об истинно вырожденной таутомерии можно говорить, если молекулы таутомеров хиральны и являются зеркальными антиподами, то есть оптическими изомерами [17]. Перегруппировка по Коупу энантиомеров с надлежащим поворотом молекулы как целого является операцией, преобразующей исходную равновесную конфигурацию ядер в ее зеркальное отображение. Термин "вырожденная таутомерия", применяемый в случае быстрого обратимого взаимопревращения энантиомеров, не является синонимом термина "рацемизация". Под рацемизацией принято понимать преобразование чистого энантиомерного (или нерацемического) вещества в рацемическое, молекулы

которого обладают той же конституцией. Этот необратимый процесс, основанный на обратимом взаимопревращении энантиомеров, всегда связан с утратой оптической активности вещества [153].

В отличие от вырожденной таутомерии, требующей сохранения энергии молекулы, рацемизация энантиомерно чистого вещества понижает свободную энергию на величину $-RT \ln 2$, то есть на -0.4 ккал/моль при комнатной температуре [153].

7.4. Валентная таутомерия дейтеробарбаралона

Барбаралон C_9H_8O получен группой Дёринга [154] и использован для рационального синтеза бульвалена [155]. Квантовохимическим методом PBE0/сс-pVTZ вычислены равновесные структурные параметры молекулы барбаралона (S_0) и переходной структуры (S_n), определяющей валентную перегруппировку. Результаты расчетов приведены в таблице 7.3.

Таблица 7.3

Равновесные структурные параметры молекулы барбаралона

| Связь или угол | $S_0 (C_s)$ | $S_n (C_{2v})$ |
|---|-------------|----------------|
| Межъядерные расстояния, Å | | |
| CO | 1.207 | 1.206 |
| a | 1.475 | 1.494 |
| b | 1.519 | 1.494 |
| c | 1.511 | 1.495 |
| d | 1.466 | 1.382 |
| e | 1.333 | 1.382 |
| f | 1.513 | 1.495 |
| g | 1.543 | 1.979 |
| Валентные углы при карбонильном углероде, град. | | |
| a^CO | 124.1 | 123.6 |
| b^CO | 122.9 | 123.6 |
| a^b | 113.0 | 112.8 |

Низкотемпературный (*lt*) спектр протонного магнитного резонанса барбаралона включает пять сигналов (таблица 7.4). Два из них в экспериментальном спектре [124] сливаются в один интенсивный сигнал от четырех протонов при двойных связях. Средневзвешенный химический сдвиг сигналов от протонов при трехатомном цикле барбаралона (2.40 м. д.) больше

химического сдвига сигнала от протонов при трехатомных циклах бульвалена (2.12 м. д. см. таблицу 3.2.2)

Таблица 7.4

Расчетные константы экранирования и химические сдвиги при низких (*lt*) и высоких (*ht*) температурах барбаралона, м.д.

| Позиция ядра | Константа экранирования | Химические сдвиги δ | |
|----------------------------|-------------------------|----------------------------|-----------|
| | | <i>lt</i> | <i>ht</i> |
| Спектр ЯМР ^1H | | | |
| 1 | 28.66 (1) | 2.91 (1) | 2.71 (2) |
| 2 | 29.46 (1) | 2.11 (1) | |
| 3 | 25.35 (2) | 6.22 (2) | 4.39 (4) |
| 4 | 29.02 (2) | 2.55 (2) | |
| 5 | 25.62 (2) | 5.95 (2) | 5.95 (2) |
| Спектр ЯМР ^{13}C | | | |
| 1 | 135.0 (1) | 54.0 (1) | 58.3 (2) |
| 2 | 126.4 (1) | 62.6 (1) | |
| 3 | 54.4 (2) | 134.7 (2) | 84.9 (2) |
| 4 | 154.0 (2) | 35.1 (2) | |
| 5 | 61.8 (2) | 127.3 (2) | 127.3 (2) |

Высокотемпературный (*ht*) спектр барбаралона состоит из трех сигналов, интенсивности которых соотносятся как 1:2:1. Химический сдвиг интенсивного сигнала 4.39 м. д. получается усреднением химических сдвигов сигналов от протонов H^3 и H^4 , химический сдвиг 2.71 м. д. – от протонов H^1 и H^2 . На химический сдвиг сигнала от протона H^5 температура не влияет. В экспериментальном спектре наблюдается лишь уменьшение интенсивности вследствие смещения сигнала от соседнего протона при двойной связи. Изменение расчетного спектра ЯМР ^{13}C с повышением температуры аналогично изменению спектра ЯМР ^1H . Спектр ЯМР, вычисленный для переходной структуры, включает химические сдвиги сигналов от протонов $^1\text{H}_1$ и $^1\text{H}_2$ 3.01 м. д., $^1\text{H}_3$ и $^1\text{H}_4$ 5.00 м. д. и $^1\text{H}_5$ 5.20 м. д.

В отличие от незамещенного барбаралона, который при перегруппировке Коупа (вычисленная свободная энергия активации $\Delta G_{\text{п}} = 9.5$ ккал/моль близка к значению свободной энергии 9.6 ккал/моль, приведенному в работе [156]) преобразуется сам в себя, изотопомеры дейтерированного барбаралона-*d* (рисунок 7.6) преобразуются друг в друга. Можно различать квазивыврожденную таутомерию ахиральных изотопомеров (а), квазивыврожденную таутомерию

хиральных изотопомеров (б) и вырожденную таутомерию хиральных изотопомеров – энантиомеров (в).

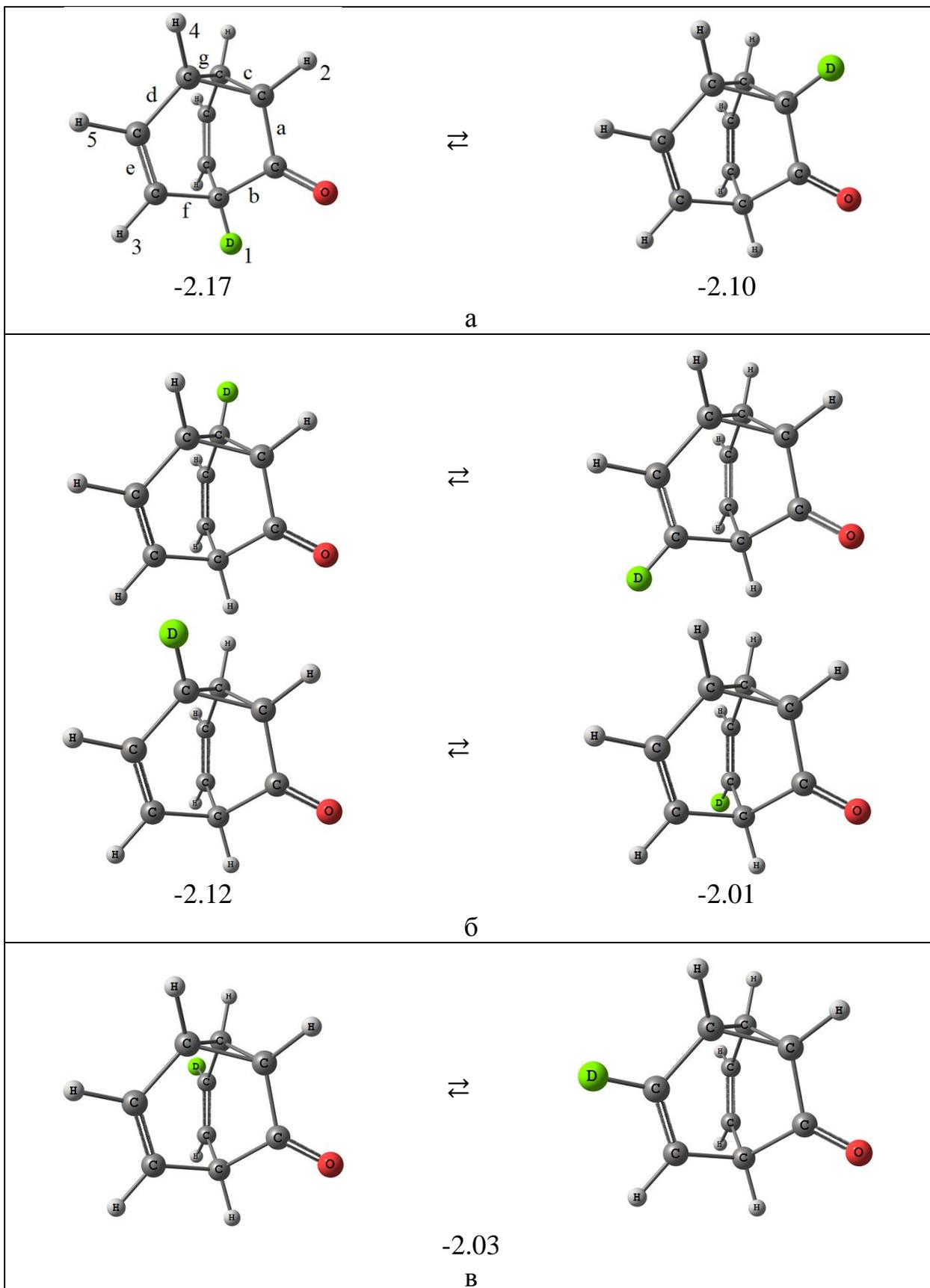


Рисунок 7.6. Таутомерия изотопозамещенного барбаралона-d

Под каждой структурой изоотомера указана его энергия относительно незамещенного барбаралона, вычисленная методом PBE0/сс-pVTZ, в ккал/моль. Различие в энергии молекул изоотомеров барбаралона-*d*, обусловленное изменением частот нормальных колебаний, не превышает 0.2 ккал/моль.

8. ТАУТОМЕРИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ БУЛЬВАЛЕНА

8.1. Сочетание прототропной и валентной таутомерии гидрокси- и оксо- производных бульвалена C₁₀H₁₀O

Квантовохимическим методом PBE0/сс-pVTZ определены структурные параметры, относительные энергии и барьеры взаимопревращений 1-, 2-, 3- и 4-гидроксибульваленов и изомерных 2- и 3-кетонов. Выполненные этим же методом расчеты структуры, химических сдвигов и энергии активации перегруппировки бульвалена (рисунок 8.1) свидетельствуют о высокой достоверности результатов таких расчетов.

Расчетные ¹H и ¹³C ЯМР спектры бульвалена, представленные в таблице 8.1, находятся в хорошем согласии с экспериментальными спектрами ЯМР.

Таблица 8.1

Расчетные константы экранирования и химические сдвиги
при низких (*lt*) и высоких (*ht*) температурах, м.д.

| Химическое соединение | Позиция ядра | Константа экранирования | Химические сдвиги δ | |
|----------------------------|--------------|-------------------------|---------------------|-------------------|
| | | | <i>lt</i> | <i>ht</i> |
| Спектр ЯМР ¹ H | | | | |
| Бульвален | 1 | 29.53 (1) | 2.04 (1); [2.08] | 4.51 (10); [4.22] |
| | 2 | 25.49 (3) | 6.09 (3); [5.65] | |
| | 3 | 25.43 (3) | 6.14 (3); [5.65] | |
| | 4, 5 | 29.45 (3) | 2.12 (3); [2.08] | |
| Пентапризман | 1 | 28.12 (10) | 3.46 (10); [3.48] | |
| Спектр ЯМР ¹³ C | | | | |
| Бульвален | 1 | 154.5 (1) | 34.6 (1); [31.2] | 90.7 (10); [86.5] |
| | 2 | 55.4(3) | 133.7 (3); [128.5] | |
| | 3 | 55.3(3) | 133.8 (3); [128.3] | |
| | 4, 5 | 165.8 (3) | 23.2 (3); [21.1] | |
| Пентапризман | 1 | 139.5 (10) | 49.6 (10); [48.6] | |

Примечание. В круглых скобках указана относительная интенсивность сигнала; в квадратных скобках – экспериментальные химические сдвиги δ из работ [47, 126-129].

Равновесные межъядерные расстояния в основном состоянии S₀ молекулы бульвалена близки к известным рентгеноструктурным длинам химических связей в кристалле (таблица 8.2). Отсутствие в колебательном спектре мнимых частот гармонических колебаний свидетельствует о том, что полученная равновесная

структура (S_0) с симметрией C_{3v} отвечает минимуму энергии. Небольшой дипольный момент 0.55 Д, ориентированный вдоль оси симметрии от атома C^1 к трехчленному циклу, исчезает при усреднении по 1209600 эквивалентным равновесным ядерным конфигурациям молекулы.

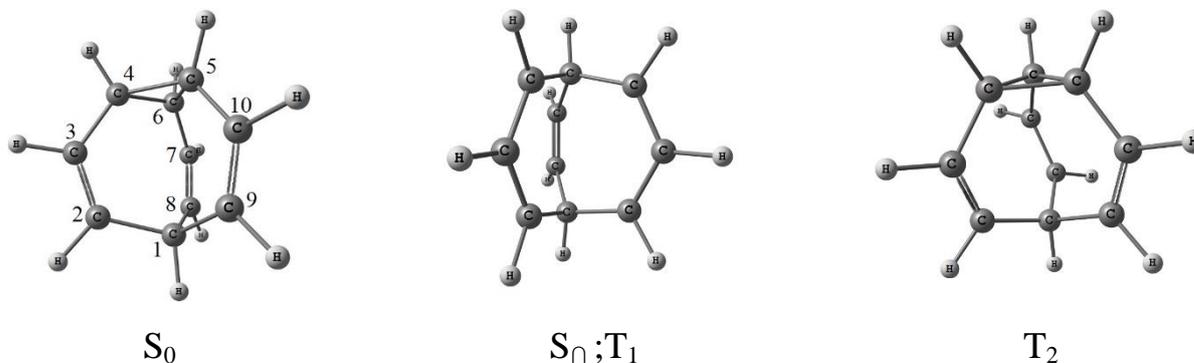


Рисунок 8.1. Основное и возбужденные состояния бульвалена

Энергия активации раскрытия трехатомного цикла в бульвалене 13.4 ккал/моль определена как высота седловой точки S_n , характеризующейся единственным мнимым волновым числом $i394\text{ см}^{-1}$ в колебательном спектре, над минимумами энергии с поправкой на разность нулевых колебаний структур (S_n) и (S_0). Она находится в пределах разброса экспериментальных оценок (11.7 ± 0.2 ккал/моль [50], 11.8 ± 1.0 ккал/моль [51], 12.8 ± 0.1 ккал/моль [52], 13.1 ккал/моль [50, 53] и 14.3 ккал/моль [54]).

В равновесной 2,3,4,6,7,8-дегидробицикло[3.3.2]дец-9-еновой структуре (S_n), определяющей энергию активации таутомерного превращения бульвалена, расстояние между двумя атомами трехатомного цикла увеличивается до 2.019 \AA . Это значение существенно меньше соответствующего межъядерного расстояния 2.517 \AA в бицикло[3.3.2]дека-2,6,9-триене $C_{10}H_{12}$ (рисунок 8.2). Структура (S_n) мало отличается от равновесной структуры триплетного возбужденного состояния (T_1), отвечающей минимуму энергии молекулы с раскрытым трехатомным циклом. Обе структуры (S_n) и (T_1) имеют симметрию C_{2v} . Различие в длинах углерод-углеродных связей не более 0.026 \AA , углерод-водородных связей – не более 0.006 \AA (таблица 8.2). Вместе с тем, энергия состояния T_1 на 24.1 ккал/моль выше энергии состояния S_n и на 37.5 ккал/моль выше основного состояния S_0 .

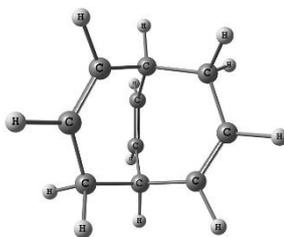


Рисунок 8.2. Молекула бицикло[3.3.2]дека-2,6,9-триена

Таблица 8.2

Равновесные межъядерные расстояния в структурах (S_0), (S_n) и (T_1) бульвалена, в анионах (Ia) и в кетонах (II), Å

| Связь ¹⁷ | (S_0) ¹⁸ | (S_n) | (T_1) | 1-(Ia) | 2-(Ia) | 3-(Ia) | 4-(Ia) | 2-(II) | 3-(II) |
|---------------------|-------------------------|-----------|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1-2 | 1.509 (1.51) | 1.493 | 1.509 | 1.544 | 1.564 | 1.508 | 1.498 | 1.517 | 1.529 |
| 1-8 | 1.509 (1.51) | 1.493 | 1.509 | 1.544 | 1.500 | 1.510 | 1.509 | 1.507 | 1.506 |
| 1-9 | 1.509 (1.51) | 1.490 | 1.516 | 1.544 | 1.500 | 1.510 | 1.501 | 1.509 | 1.506 |
| 2-3 | 1.333 (1.33) | 1.384 | 1.378 | 1.336 | 1.390 | 1.383 | 1.358 | 1.518 | 1.515 |
| 3-4 | 1.465 (1.45) | 1.384 | 1.378 | 1.470 | 1.462 | 1.519 | 1.449 | 1.505 | 1.481 |
| 4-5 | 1.523 (1.54) | 1.493 | 1.509 | 1.524 | 1.536 | 1.518 | 1.525 | 1.500 | 1.515 |
| 5-6 | 1.523 (1.54) | 1.493 | 1.509 | 1.524 | 1.528 | 1.540 | 1.512 | 1.500 | 1.515 |
| 6-7 | 1.465 (1.45) | 1.384 | 1.378 | 1.470 | 1.461 | 1.463 | 1.382 | 1.468 | 1.468 |
| 7-8 | 1.333 (1.33) | 1.384 | 1.378 | 1.336 | 1.337 | 1.336 | 1.387 | 1.332 | 1.332 |
| 9-10 | 1.333 (1.33) | 1.324 | 1.324 | 1.336 | 1.337 | 1.336 | 1.328 | 1.332 | 1.332 |
| 5-10 | 1.465 (1.45) | 1.490 | 1.516 | 1.470 | 1.461 | 1.463 | 1.498 | 1.469 | 1.468 |
| 4-6 | 1.523 (1.54) | 2.019 | 2.527 | 1.524 | 1.537 | 1.518 | 2.363 | 1.545 | 1.528 |
| CO | — | — | — | 1.325 | 1.253 | 1.262 | 1.237 | 1.206 | 1.211 |

Еще выше триплетное состояние T_2 (60.0 ккал/моль относительно S_0), возникающее при деградации двойной связи $C^2=C^3$. Такое высокое значение энергии 2,3-дирадикала обусловлено сохранением трициклической структуры бульвалена, которая препятствует пространственному разнесению неспаренных молекулярных орбиталей, локализованных на атомах C^2 и C^3 . Равновесная длина связи C^2-C^3 в области локализации этого триплетного возбуждения увеличена до 1.453 Å, двугранный угол $C^1-C^2-C^3-C^4$ 45.0° меньше двугранных углов в равновесных триплетных состояниях нормальных олефинов [132, 158].

Электронное возбуждение одного из трех мостиков между трехатомным циклом и атомом C^1 мало влияет на структуру двух других мостиков $-CH=CH-$. Химические связи в них с точностью до 3° остаются копланарными, длины двойных связей не увеличиваются.

¹⁷ Равновесные межъядерные расстояния CH: 1.082 – 1.096 Å.

¹⁸ В скобках даны результаты рентгеноструктурного анализа [157].

Четыре неэквивалентные позиции атомов водорода в равновесной структуре молекулы буйвалена позволяют предположить существование четырех таутомеров гидроксibuльвалена (I) и, с учетом кето-енольной таутомерии, двух оксо-таутомеров (II). Относительные энергии и дипольные моменты шести таутомеров $C_{10}H_{10}O$, вычисленные квантовохимическим методом PBE0/cc-pVTZ, приведены в таблице 8.3, а барьеры раскрытия трехатомного цикла в ккал/моль – на рисунках 8.3, 8.4.

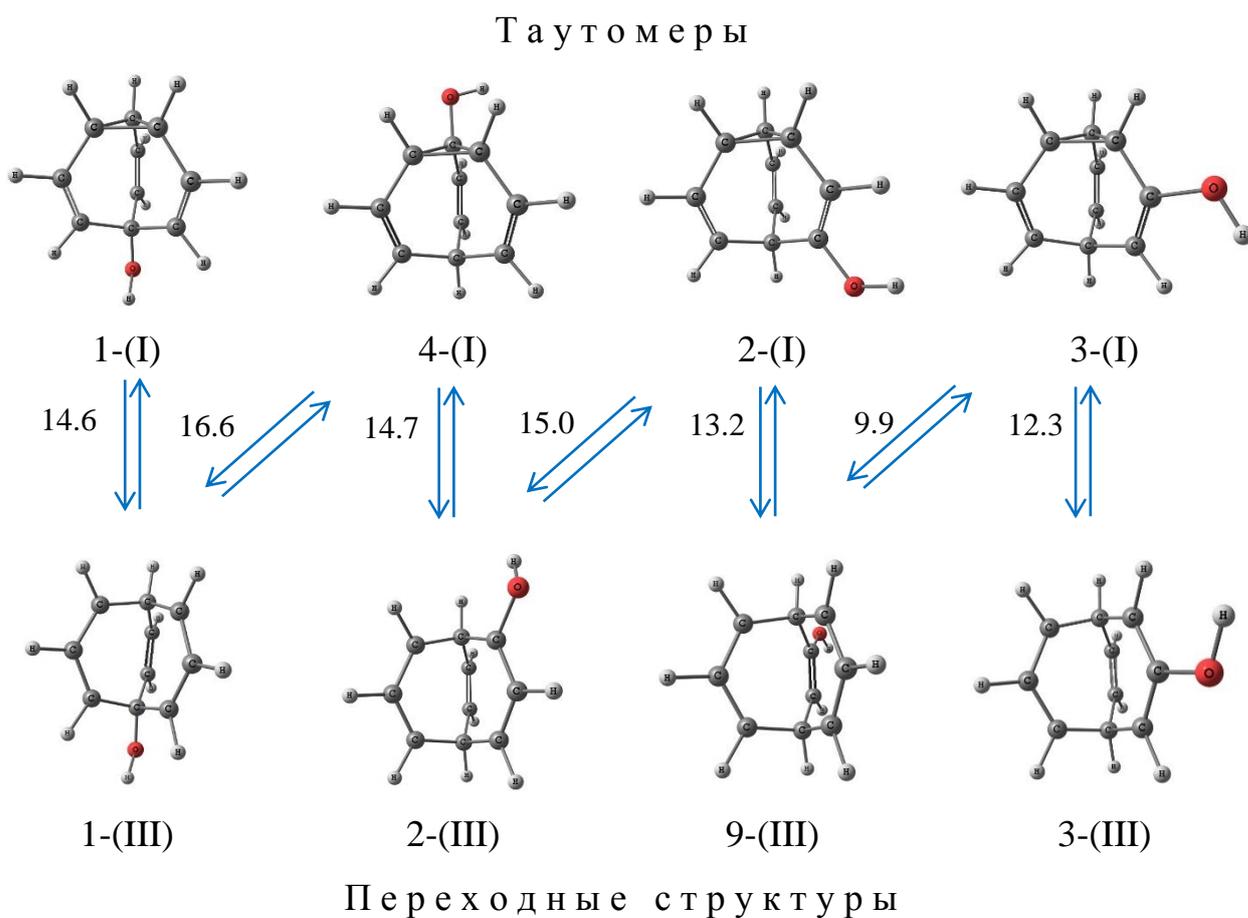


Рисунок 8.3. Схема таутомерных превращений гидроксibuльвалена (I) с расчетными барьерами перегруппировок (ккал/моль)

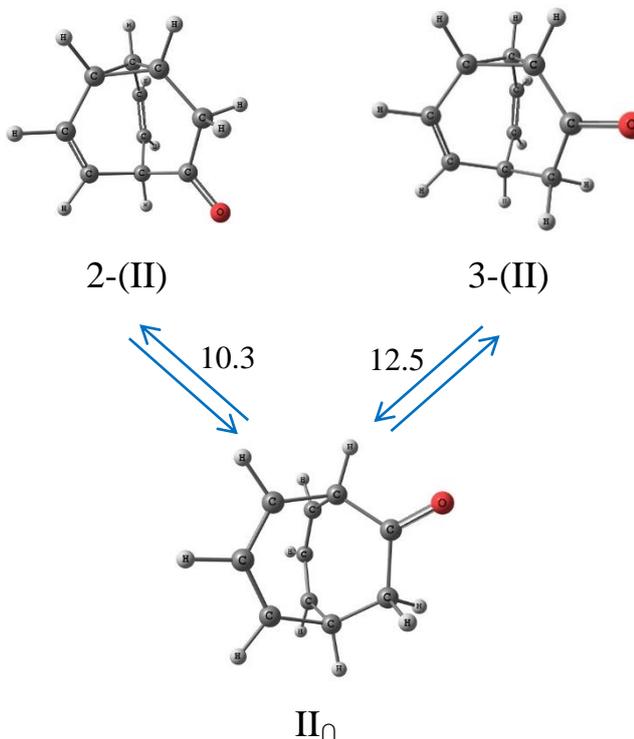
Наименьшая расчетная энергия получена для 3-оксо-таутомера – кетона 3-(II), в котором карбонильная группа сопряжена с трехатомным циклом. Энергия кетона 2-(II) немного выше, а енолы 2-(I) и 3-(I) и третичные спирты 1-(I) и 4-(I) имеют относительные энергии более 13 ккал/моль. Взаимное превращение двух близких по энергии енольных таутомеров 2-(I) и 3-(I) при миграции трехатомного цикла не требует поворота гидроксильных групп относительно осей C–OH.

Таблица 8.3

Дипольные моменты (μ , Д) и относительные энергии (ΔE , ккал/моль) спиртов (I) и кетонов (II)

| Спирт | μ | ΔE | Кетон | μ | ΔE |
|-------|-------|------------|--------|-------|------------|
| 1-(I) | 1.95 | 15.5 | — | — | — |
| 2-(I) | 1.30 | 13.2 | 2-(II) | 3.26 | 2.2 |
| 3-(I) | 2.10 | 13.5 | 3-(II) | 3.14 | 0.0 |
| 4-(I) | 1.19 | 16.5 | — | — | — |

Таутомеры



Переходная структура

Рисунок 8.4. Схема таутомерных превращений кетонов (II) с расчетными барьерами перегруппировок (ккал/моль)

Наименьшие барьеры раскрытия трехатомного цикла в молекулах $C_{10}H_{10}O$ получены для невырожденного таутомерного превращения $2-(II) \rightleftharpoons (II_n) \rightleftharpoons 3-(II)$ (таблица 8.3). В равновесной структуре (II_n), отвечающей седловой точке энергии, разрываемым в таутомерах 2-(II) и 3-(II) связям трехатомного цикла соответствуют межъядерные расстояния 2.045 Å и 2.025 Å соответственно. В равновесных структурах (III), ассоциируемых с барьерами таутомерных превращений

гидроксibuльвалена (I), межъядерные расстояния, соответствующие разрываемым/образующимся связям C–C, находятся в пределах 2.02 – 2.13 Å.

8.2. Энергетические барьеры таутомерных превращений и относительные энергии гидроксibuльвалена в щелочной среде

В результате ионизации гидроксibuльвалена или соответствующего оксо-таутомера основанием Брэнстеда можно предположить образование четырех анионов. Доминирующий кетон 3-(II) и енол 3-(I) при отрыве протона от метиленовой и гидроксильной групп превращаются в анион 3-(Ia), кетон 2-(II) и енол 2-(I) – в анион 2-(Ia), енол 1-(I) – в анион 1-(Ia). При отрыве протона от гидроксильной группы, непосредственно связанной с трехатомным циклом, этот цикл раскрывается. Длина одной из двух его связей, соседних с C–O⁻, увеличивается до 2.363 Å, а другая остается короткой (1.525 Å). В результате 4-гидроксibuльвален 4-(I) превращается в бициклический анион 4-(Ia) с делокализованным зарядом.

Равновесная длина углерод-кислородной связи в анионах (Ia) больше, чем в кетонах (II), но меньше, чем в енолах (I). Она возрастает вместе с энергией аниона в ряду таутомеров 2-(Ia) < 4-(Ia) < 3-(Ia) < 1-(Ia). Для неионизированных енолов получено иное соотношение относительных энергий: 2-(I) < 3-(I) < 1-(I) < 4-(I), в то время как для изоэлектронного фторбульвалена предпочтительной оказалась высокосимметричная структура 1-F-(I). Этой структуре отвечает наименьшая расчетная энергия в ряду таутомеров 1-F-(I) < 3-F-(I) < 2-F-(I) < 4-F-(I).¹⁹

Известно, что основания Брэнстеда способствуют перегруппировке 3-гидрокси-1,5-диенов по Коупу [58-60]. Скорость реакции при применении гидрида калия может увеличиваться в 10¹⁰ – 10¹⁷ раз [58]. Поэтому отсутствие трициклической равновесной структуры и очень низкий барьер активации перегруппировки Коупа в случае аниона 4-(Ia) не является неожиданностью.

¹⁹ Энергетическая предпочтительность 1-фторбульвалена подтверждается спектрами ¹H ЯМР [61].

Равновесные длины химических связей в структурах (IIIa), отвечающих седловым точкам энергии анионов $C_{10}H_9O^-$, приведены в таблице 8.4.

Таблица 8.4

Равновесные межъядерные расстояния в структурах (II_n), (III) и (IIIa), отвечающих седловым точкам энергии молекул $C_{10}H_{10}O$ и анионов $C_{10}H_9O^-$, Å

| Связь | (II _n) | 1-(III) | 2-(III) | 3-(III) | 9-(III) | 1-(IIIa) | 2-(IIIa) | 3-(IIIa) | 9-(IIIa) |
|-----------------------|--------------------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|
| 1-2 | 1.493 | 1.492 | 1.488 | 1.496 | 1.491 | 1.537 | 1.547 | 1.521 | 1.491 |
| 1-8 | 1.493 | 1.492 | 1.497 | 1.490 | 1.491 | 1.537 | 1.508 | 1.487 | 1.491 |
| 1-9 | 1.501 | 1.489 | 1.490 | 1.489 | 1.494 | 1.517 | 1.495 | 1.475 | 1.541 |
| 2-3 | 1.380 | 1.387 | 1.394 | 1.388 | 1.385 | 1.378 | 1.417 | 1.451 | 1.387 |
| 3-4 | 1.386 | 1.379 | 1.372 | 1.382 | 1.382 | 1.398 | 1.403 | 1.451 | 1.384 |
| 4-5 | 1.487 | 1.494 | 1.494 | 1.494 | 1.493 | 1.492 | 1.483 | 1.521 | 1.501 |
| 5-6 | 1.487 | 1.494 | 1.498 | 1.491 | 1.493 | 1.492 | 1.505 | 1.487 | 1.501 |
| 6-7 | 1.386 | 1.379 | 1.374 | 1.382 | 1.382 | 1.398 | 1.412 | 1.437 | 1.384 |
| 7-8 | 1.380 | 1.387 | 1.389 | 1.386 | 1.385 | 1.378 | 1.360 | 1.437 | 1.387 |
| 9-10 | 1.508 | 1.323 | 1.325 | 1.324 | 1.326 | 1.328 | 1.329 | 1.330 | 1.374 |
| 5-10 | 1.511 | 1.491 | 1.494 | 1.490 | 1.490 | 1.490 | 1.485 | 1.475 | 1.490 |
| C-O ⁻ /C=O | 1.207 | 1.409 | 1.363 | 1.375 | 1.363 | 1.316 | 1.245 | 1.251 | 1.259 |
| O-H | — | 0.960 | 0.960 | 0.959 | 0.958 | — | — | — | — |
| iv_n^{20} | -357 | -367 | -300 | -418 | -386 | -427 | -379 | -207 | -391 |

Замещая атомы водорода в бициклической структуры (S_n) бульвалена атомом кислорода (O⁻), можно получить четыре анионные структуры (IIIa). Структура 1-(IIIa) соответствует аниону 1-(Ia), оптимальная структура 2-(IIIa) – анионам 2- и 4-(Ia), структура 3-(IIIa) – аниону 3-(Ia), структура 9-(IIIa) – анионам 2-(Ia) и 3-(Ia), которые образуются при отрыве протона от метиленовой группы доминирующих 2- и 3-оксо-таутомеров или от гидроксильной группы 2- и 3-гидрокси-таутомеров бульвалена. Следует отметить малое различие структур 2-(IIIa) и 4-(Ia).

Энергия активации перегруппировки аниона (Ia) определена как высота седловой точки (IIIa) над минимумом энергии (Ia) с поправкой на разность нулевых колебаний структур (IIIa) и (Ia). Вычисленные значения энергии активации в ккал/моль приведены на рисунке 8.5. Во всех случаях рассчитаны траектории (IRC), связывающие седловую точку с соответствующими минимумами. Структуру 3-(IIIa) можно назвать тетрациклической, но два трехатомных цикла в ее составе

²⁰ v_n – мнимое волновое число в колебательном спектре, cm^{-1} .

включают растянутую связь длиной 1.67 Å. Прочие структуры (IIIa) являются бициклическими с длинами разорванных связей раскрытого трехатомного цикла в пределах 1.91 – 2.40 Å.

Представляют интерес очень низкое значение энергии активации в случае 2-(Ia) и 4-(Ia) и относительно высокое в случае 3-(Ia) при малом различии в относительных энергиях анионов: 2-(Ia) 0.0, 4-(Ia) 1.8 и 3-(Ia) 3.1 ккал/моль. Высокосимметричная анионная структура 1-(Ia) энергетически не выгодна (20.8 ккал/моль).

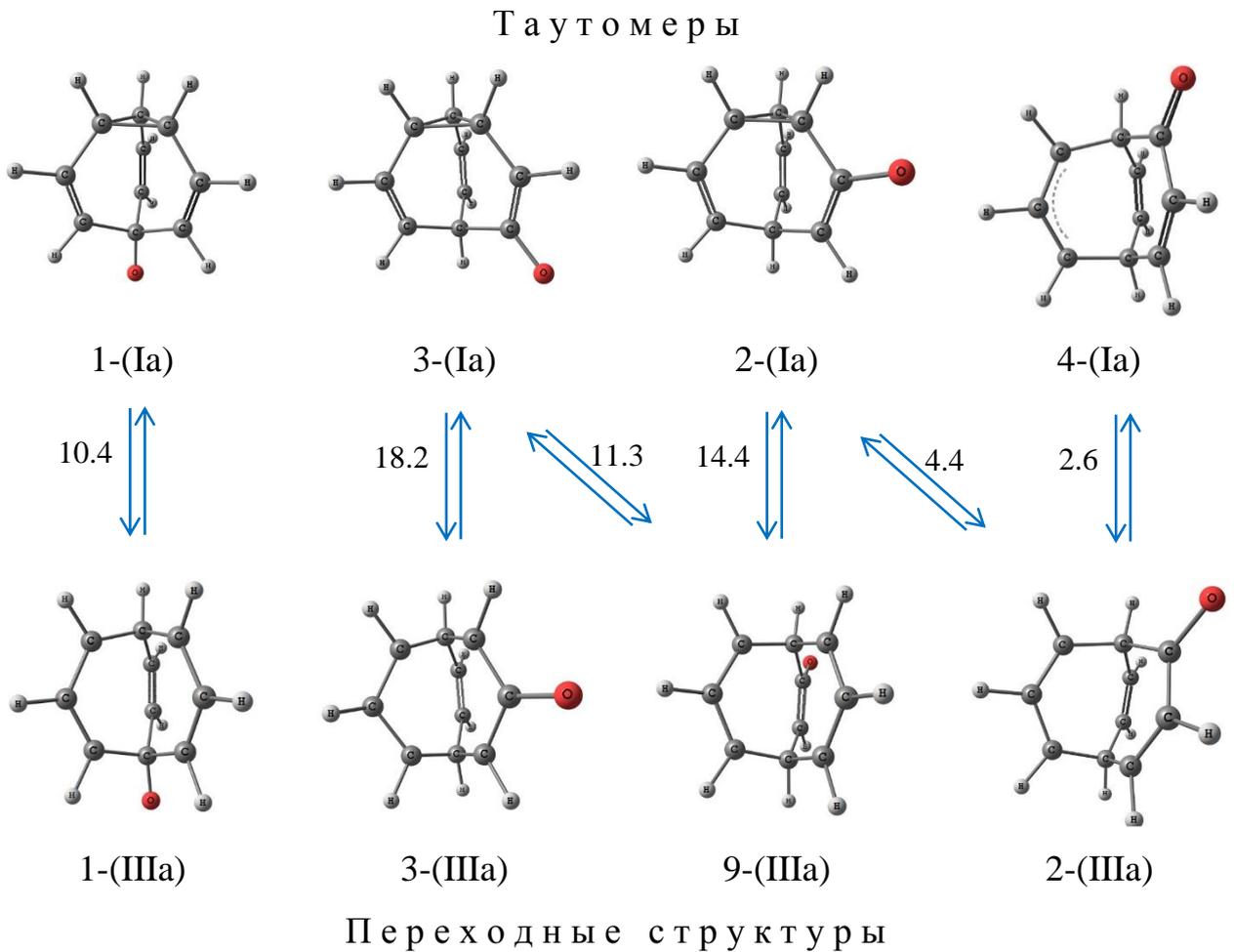


Рисунок 8.5. Схема таутомерных превращений анионов (Ia) с расчетными барьерами перегруппировок (ккал/моль)

Полученные результаты согласуются с экспериментально установленным фактом замещения всех десяти атомов водорода при взаимодействии $C_{10}H_{10}O$ с тяжелой водой в присутствии 0.1 N щелочи и с предположением о доминирующем таутомере 3-(II) [50]. Включение атома кислорода во флуктуирующую структуру бульвалена существенно ускоряет процесс его валентной изомеризации в

щелочной среде, так как энергия активации разрыва трехатомного цикла в некоторых оксид-анионных таутомерах практически исчезает. Протонирование оксид-анионов в силу энергетической предпочтительности кетонов по сравнению с гидрокси-таутомерами приводит к доминированию в таутомерной смеси пары неэквивалентных оксо-таутомеров [159].

Представленные в настоящей работе результаты исследования таутомерии бульвалена $C_{10}H_{10}$ и его кислородсодержащих производных $C_{10}H_{10}O$ и $C_{10}H_9O^-$ дополняют ранее выполненные квантовохимические исследования механизма перегруппировки Коупа в случае ненапряженного и свободного (не включенного в полициклическую систему) гекса-1,5-диена [160-161].

8.3. Валентная таутомерия и изомеризация аддуктов дедигидробульвалена с фураном

Известно, что дегидробромирование бромбульвалена алкоголятом калия в фуране вместо напряженного ацетилена (Ia) дает циклический тример (IIa \rightleftharpoons IIb) и аддукт (IIIa), который отличается от гипотетического Дильс–Альдеровского аддукта (IIIe). Оба аддукта являются членами ряда таутомеров (IIIa–e), превращающихся друг в друга при перегруппировках бульваленового фрагмента по Коупу. Выделенный аддукт (IIIa) в кислой среде превращается в бульваленофенол (IV) [61-63].

В настоящей работе методом M06-2X/cc-pVTZ выполнены квантовохимические расчеты, уточняющие и дополняющие теоретические представления о механизме этих реакций и сопутствующих структурных перегруппировках.

Авторы статьи [61], выдвинувшие гипотезу о существовании дедигидробульвалена (Ia), рассматривали его структуру (рисунок 8.6) как единственно возможную, изомерные (Ib), (Ic) и (Id) были отвергнуты.

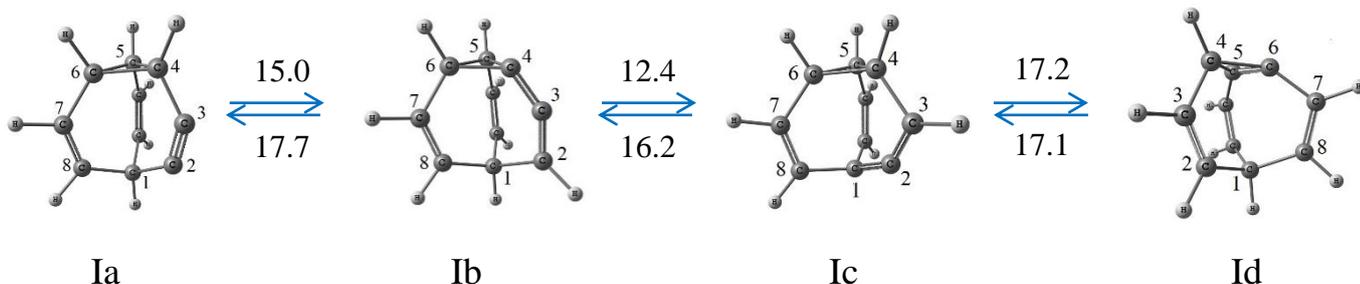


Рисунок 8.6. Возможные структуры дедидгидробульвалена с расчетными барьерами перегруппировок (ккал/моль)

Однако согласно результатам расчетов молекулы (Ia) являются наименее энергетически выгодными в газовой фазе и в растворе DMSO (таблица 8.5). В равновесной смеси будут преобладать молекулы (Ic) и (Id). Энергии активации взаимопревращений между ними в газовой фазе представлены на рисунке 8.6. Влияние растворителя на величины энергий активации и на структурные параметры пренебрежимо мало. Относительно невысокие энергетические барьеры взаимопревращений наряду с небольшой разницей относительных энергий свидетельствуют о том, что соединения (Ia–d) являются таутомерами.

Таблица 8.5

Относительные энергии ΔE (ккал/моль) и дипольные моменты μ (Д) таутомеров дедидгидробульвалена в газовой фазе и DMSO

| Таутомер | ΔE^{vac} | μ^{vac} | ΔE^{DMSO} | μ^{DMSO} |
|----------|-------------------------|--------------------|--------------------------|---------------------|
| I | 6.6 | 2.28 | 5.4 | 3.15 |
| Ia | 3.9 | 1.37 | 3.6 | 1.91 |
| Ib | 0.0 | 1.83 | 0.0 | 2.62 |
| Ic | 0.1 | 1.32 | 0.5 | 1.89 |

Рассчитанные структуры гипотетических дедидгидробульваленов характеризуются симметрией C_s и отличными от 180° валентными углами при тройной связи и в алленовых фрагментах (таблица 8.6). Напряженность изогнутого ацетиленового мостика проявляется в величине дипольного момента 2.28 Д. Вследствие высокой реакционной способности напряженный ацетилен (Ia) тримеризуется и вступает в реакцию Дильса – Альдера с фураном, используемым в качестве растворителя.

Перегруппировки по Коупу в дедидгидробульваленовых фрагментах тримера (II) обуславливают его структурную неоднозначность (рисунок 8.7). Согласно

результатам наших расчетов центральные циклы двух несимметричных бензоидных таутомеров IIa и IIb имеют близкие равновесные длины связей (1.401–1.410 Å) и валентные углы (119.10–120.25°). Минимум энергии, отвечающий структуре (IIa), лишь на 1.6 ккал/моль выше минимума (IIb).

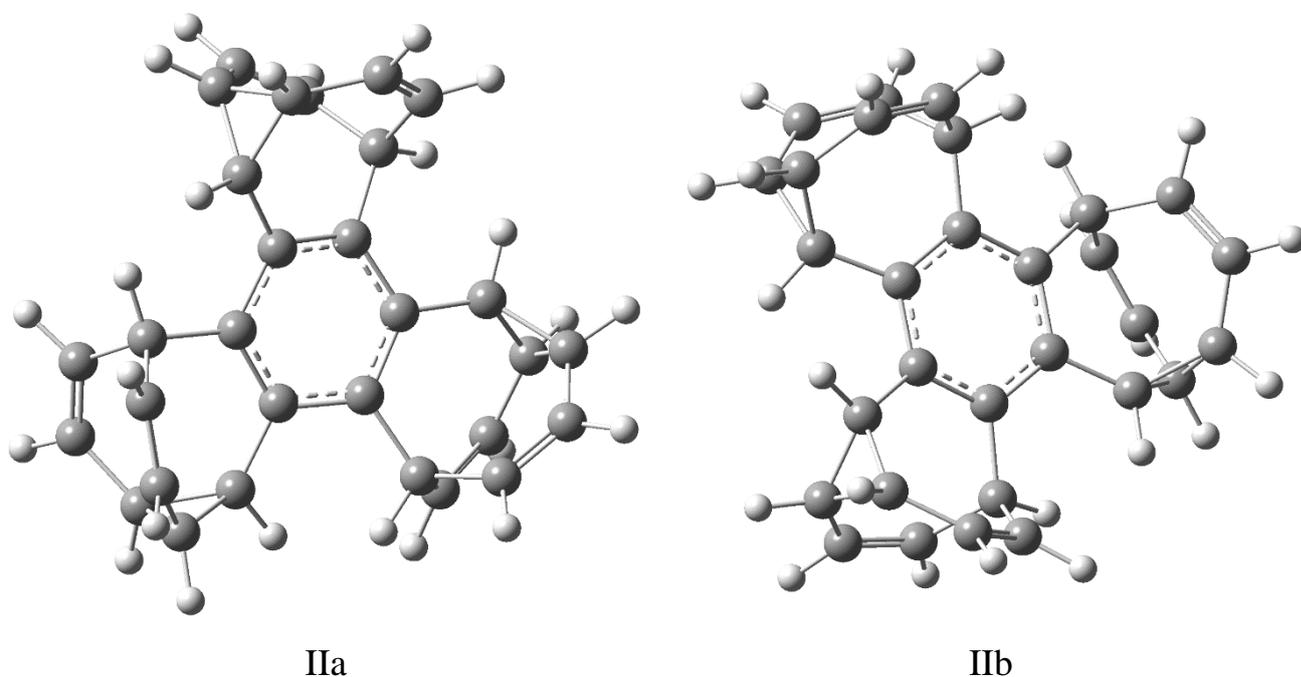


Рисунок 8.7. Структуры циклических тримеров (IIa) и (IIb)

Таблица 8.6

Равновесные межъядерные расстояния (Å) и валентные углы (град.) в таутомерных формах дедигидробульвалена

| Связь | (Ia) | (Ib) | (Ic) | (Id) | (Ia) | (Ib) | (Ic) | (Id) |
|--|--------------|-------|-------|-------|----------------|-------|-------|-------|
| | Газовая фаза | | | | Раствор в DMSO | | | |
| C ¹ C ² | 1.495 | 1.583 | 1.307 | 1.532 | 1.501 | 1.586 | 1.309 | 1.532 |
| C ² C ³ | 1.209 | 1.298 | 1.305 | 1.337 | 1.211 | 1.299 | 1.307 | 1.338 |
| C ³ C ⁴ | 1.431 | 1.295 | 1.497 | 1.479 | 1.433 | 1.296 | 1.498 | 1.480 |
| C ⁴ C ⁵ | 1.534 | 1.474 | 1.527 | 1.511 | 1.534 | 1.475 | 1.527 | 1.513 |
| C ⁵ C ⁶ | 1.526 | 1.580 | 1.541 | 1.300 | 1.527 | 1.581 | 1.542 | 1.301 |
| C ⁶ C ⁷ | 1.475 | 1.468 | 1.485 | 1.451 | 1.474 | 1.469 | 1.485 | 1.452 |
| C ⁷ C ⁸ | 1.337 | 1.340 | 1.337 | 1.336 | 1.339 | 1.342 | 1.339 | 1.338 |
| C ⁸ C ¹ | 1.515 | 1.506 | 1.485 | 1.528 | 1.514 | 1.505 | 1.486 | 1.528 |
| C ¹ C ² C ³ | 131.6 | 107.4 | 140.5 | 126.5 | 131.6 | 107.4 | 140.2 | 126.6 |
| C ² C ³ C ⁴ | 136.3 | 142.6 | 110.5 | 123.3 | 136.6 | 142.5 | 110.7 | 123.3 |
| C ⁵ C ⁴ C ⁶ | 59.6 | 64.8 | 60.6 | 51.0 | 59.7 | 64.8 | 60.7 | 51.0 |
| C ⁴ C ⁵ C ⁶ | 60.2 | 57.6 | 59.7 | 64.5 | 60.1 | 57.6 | 59.7 | 64.5 |

Аномальный результат реакции Дильса – Альдера объяснен в работах [61-63] перегруппировкой по Коупу. Действительно, согласно результатам наших

квантовохимических расчетов в ряду таутомеров (III) первичный аддукт Дильса – Альдера (IIIe) характеризуется наивысшей, а наблюдаемый продукт реакции (IIIa) наименьшей энергией (таблица 8.7).

Таблица 8.7

Относительные энергии ΔE , дипольные моменты μ и удельное вращение $[\alpha]_D$ таутомеров (III)

| Таутомер | ΔE , ккал/моль | μ , Д | $[\alpha]_D$, град·см ³ /(г·дм) |
|----------|------------------------|-----------|---|
| IIIa | 0.0 | 1.95 | ±33 |
| IIIb | 2.2 | 1.47 | 0 |
| IIIc | 2.3 | 1.53 | ±37 |
| IIIд | 9.7 | 1.65 | 0 |
| IIIe | 13.6 | 2.19 | ±73 |

Превращение таутомеров (III) друг в друга требует преодоления энергетических барьеров E_n (ккал/моль), приведенных на рисунке 8.8. В случае взаимопревращения таутомеров (IIIc) \rightleftharpoons (IIIe) указаны энергетические барьеры для двух путей реакции.

Расчеты подтвердили предположение авторов работ [61-63] о взаимном превращении энантиомеров (\pm)-(IIIa) через интермедиат (IIIb). Содержание (IIIb) в равновесной смеси таутомеров мало, а высокоэнергетические таутомеры (IIIд, e) в таутомерном равновесии практически не участвуют. Однако вклад таутомера (IIIc), также исключенного в работе [61], согласно результатам квантовохимических расчетов не меньше чем (IIIb). Превращение таутомера (IIIa) в таутомер (IIIд) требует преодоления высокого энергетического барьера. Поэтому рацемизация аддукта (IIIa) через интермедиат (IIIд) энергетически не выгодна.

Взаимопревращение энантиомеров (\pm)-(IIIa), обусловленное двумя последовательными перегруппировками по Коупу (+)-(IIIa) \rightleftharpoons (IIIb) \rightleftharpoons (-)-(IIIa) – пример истинно вырожденной опосредованной [ахиральным интермедиатом (IIIb)] таутомерии.

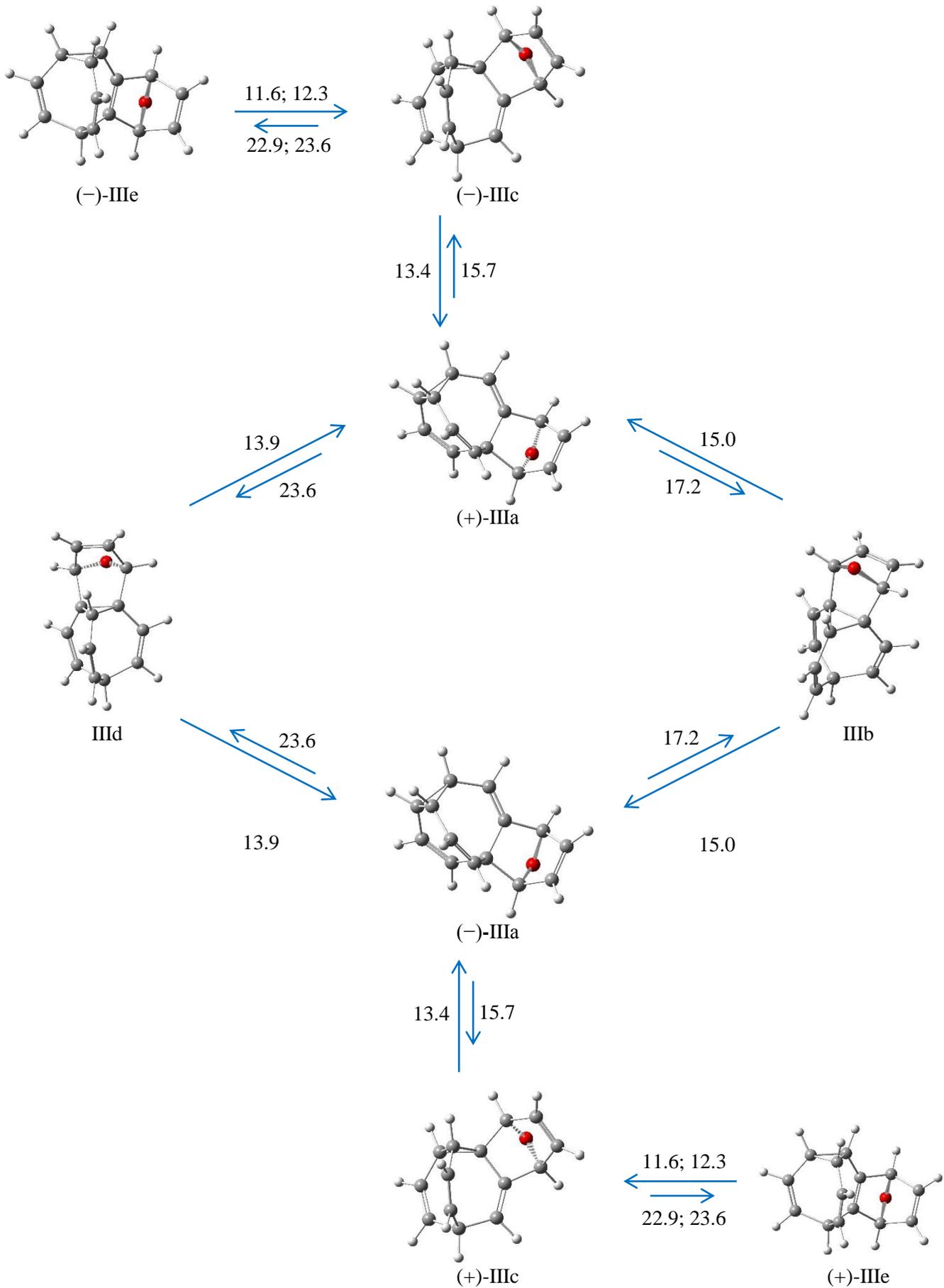


Рисунок 8.8. Схема таутомерных превращений аддуктов дедигидробульвалена с фураном (расчетные барьеры перегруппировок в ккал/моль)

В условиях кислотного катализа наблюдается гладкая перегруппировка пентациклических оксасоединений (III) в тетрациклический бульваленофенол (IV) (рисунок 8.9) [61] с существенным понижением энергии. Расчетная разность энергий изомеров (IIIa) и (IVa') составляет 47.4 ккал/моль [162].

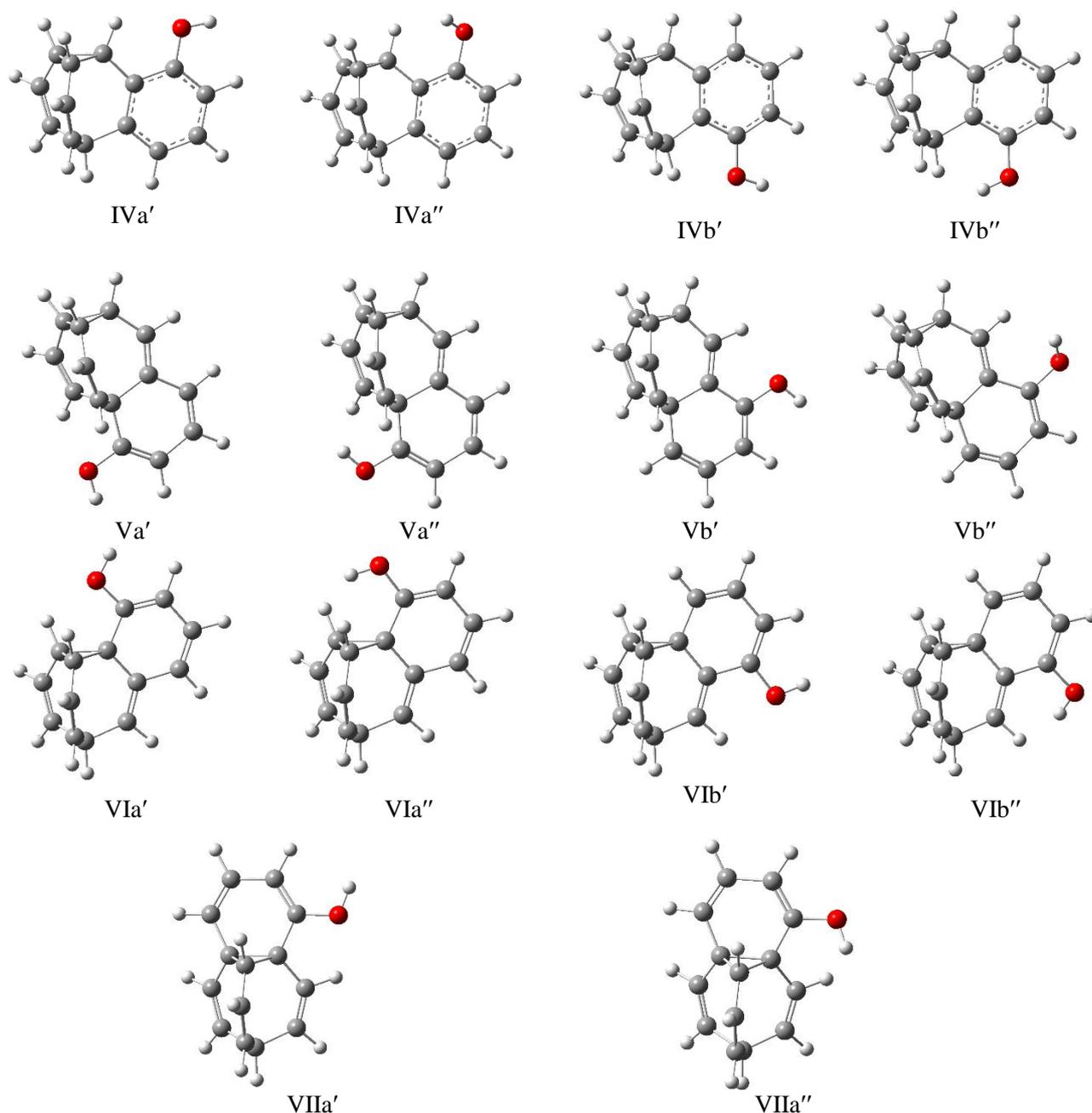


Рисунок 8.9. Таутомерные бульваленофенолы

Таутомеры (IVa, b) с близкими энергиями могут преобразовываться друг в друга в результате перегруппировки по Коупу с преодолением энергетических барьеров (ккал/моль): 14.7 (IVa') \rightarrow (IVb'), 14.5 (IVb') \rightarrow (IVa'), 14.7 (IVa'') \rightarrow (IVb'')

и 14.9 (IVb'') \rightarrow (IVa''). Расчетные энергии бульваленоциклогексадиенолов (V–VII), приведенные в таблице 8.8, существенно выше энергий таутомеров экспериментально наблюдаемого бульваленофенола (IV).

Таблица 8.8

Относительные энергии ΔE и дипольные моменты μ таутомеров
бульваленофенола

| Соединение | ΔE , ккал/моль | μ , Д |
|------------|------------------------|-----------|
| IVa' | 0.0 | 1.10 |
| IVa'' | 2.2 | 1.81 |
| IVb' | 0.2 | 0.97 |
| IVb'' | 1.9 | 2.00 |
| Va' | 29.1 | 0.26 |
| Va'' | 28.7 | 2.68 |
| Vb' | 30.7 | 0.57 |
| Vb'' | 32.7 | 2.46 |
| VIa' | 24.9 | 1.22 |
| VIa'' | 28.9 | 1.95 |
| VIb' | 26.9 | 0.79 |
| VIb'' | 28.5 | 1.86 |
| VIIa' | 30.9 | 0.84 |
| VIIa'' | 31.6 | 1.93 |

8.4. Таутомерия гипотетических производных циклогекса-1,3,5-триена, содержащих бульваленовые и барбаралоновые фрагменты

Возможность существования 1,3,5-циклогексатриеновой структуры была подтверждена синтезом [67] соединения (I). С целью поиска других возможных 1,3,5-циклогексатриеновых производных методом PBE0/сс-pVTZ выполнены квантово-химические расчеты структурных параметров, относительных энергий и колебательных спектров соединений, структуры которых представлены на рисунках 8.10 - 8.12.

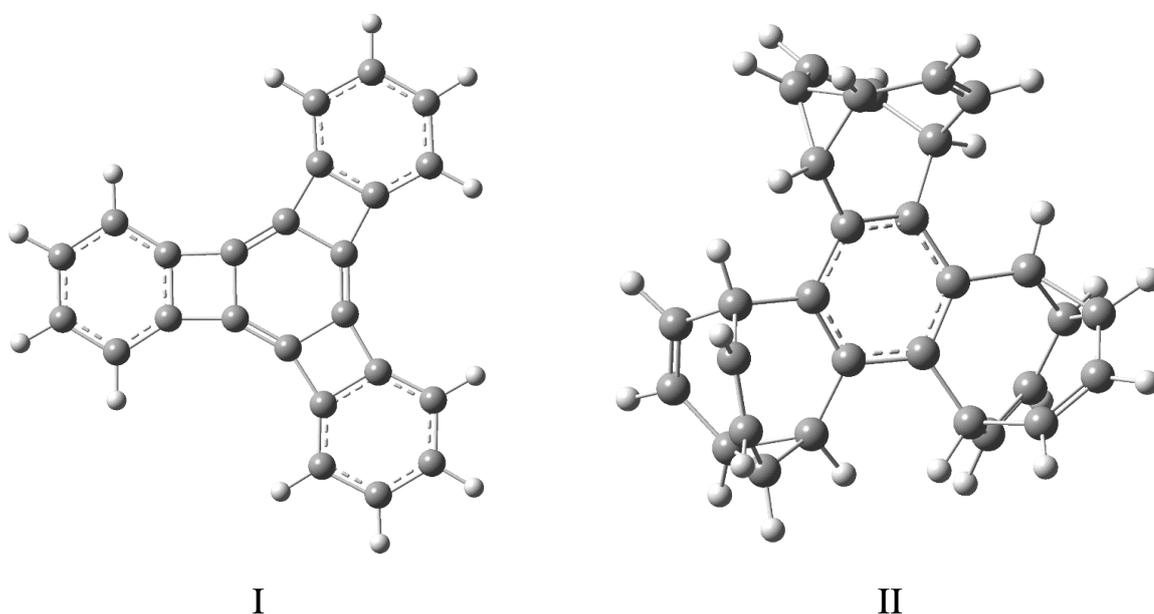


Рисунок 8.10. Структуры синтезированных циклогекса-1,3,5-триена (I) и тримера дедигидробульвалена (II)

Вычисленные равновесные длины связей C=C 1.34 Å и C–C 1.48 Å в симметричном (D_{3h}) центральном цикле (I) близки к рентгеноструктурным в гексакис(триметилсилил)производном этого соединения (1.34 и 1.49 ± 0.01 Å [67]), в то время как в почти плоском бензоидном цикле трис(дедигидробульвалена) (II) альтернирование расчетных длин связей очень мало (1.410 ± 0.001 и 1.405 ± 0.001 Å). В большей степени, чем в соединении (I), равновесные длины циклогекса-1,3,5-триеновых связей альтернированы в гипотетическом соединении (IIIa): C=C 1.33 Å и C–C 1.51 Å. Структура соединения (IIIa) изображена на рисунке 8.11.

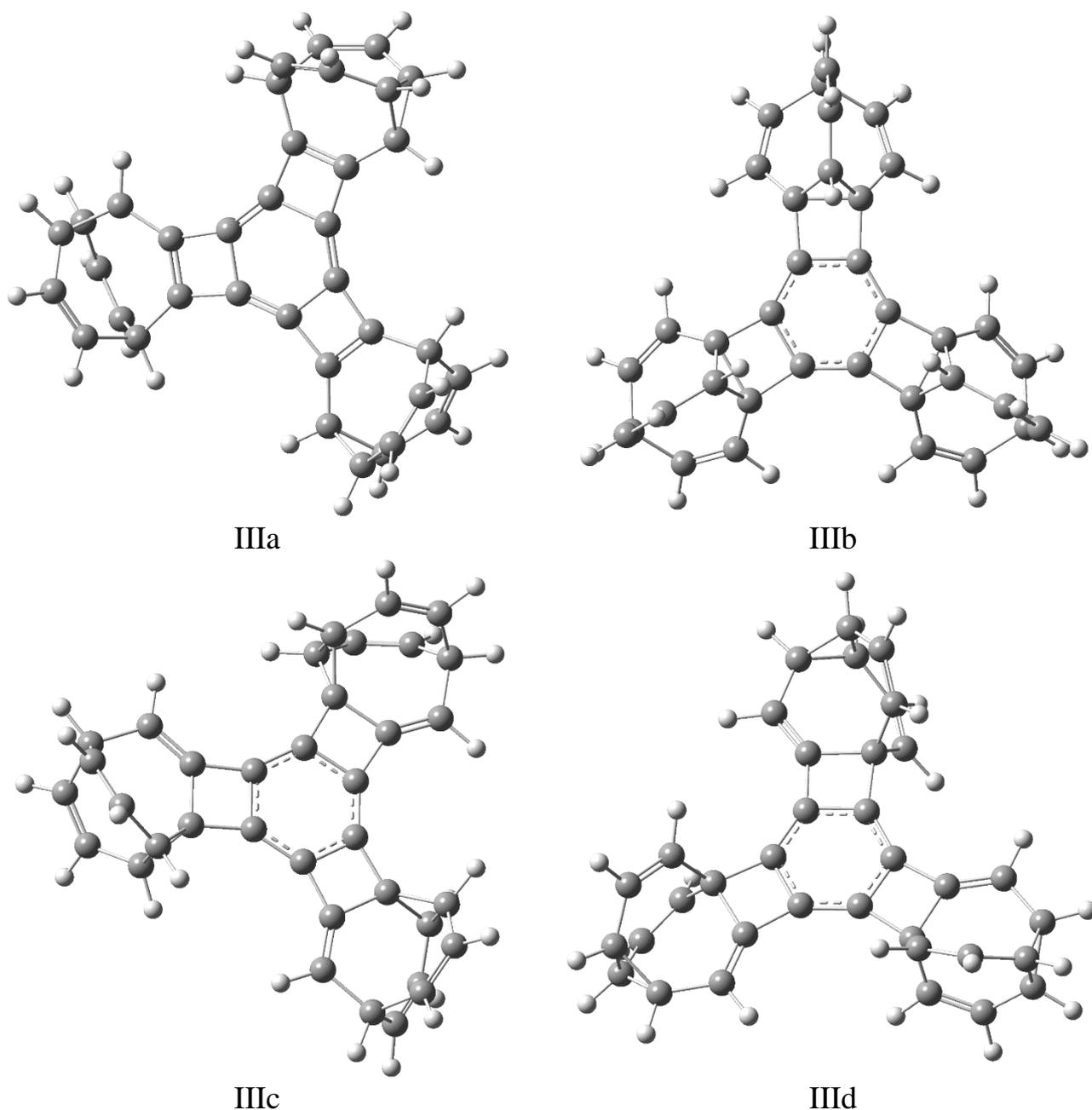


Рисунок 8.11. Изомеры гипотетического циклогекса-1,3,5-триена (III)

Невырожденные перегруппировки по Коупу в дедигидробульваленовых фрагментах $C_{10}H_8$ гипотетических изомеров (III) должны сопровождаться осцилляциями длин связей в центральных циклах. По мере уменьшения альтернирования этих длин относительные энергии (ккал/моль) изомеров понижаются: 33.7 (IIIa) > 22.6 (IIIb) > 7.6 (IIIc) > 0.0 (IIIId). Наименьшее альтернирование связей в центральном цикле (1.38 и 1.41 Å) имеет (IIIId). Для (IIIb) и получены длины 1.36 и 1.43 Å, для (IIIc) – 1.37 и 1.42 Å.

Большой интерес представляют хиральные трикетоны (IV) (рисунок 8.12), так как замена в каждом дедигидробульваленовом фрагменте одной этиленовой группы на кето-группу исключает низкоэнергетические бензоидные таутомеры подобные (III_d). Расчетные энергии гипотетических карбонилсодержащих стереоизомеров (IV_a) с длинами связей 1.33 и 1.51 Å на 27.2 ккал/моль выше стереоизомеров (IV_b) с длинами связей 1.37 и 1.43 Å [163].

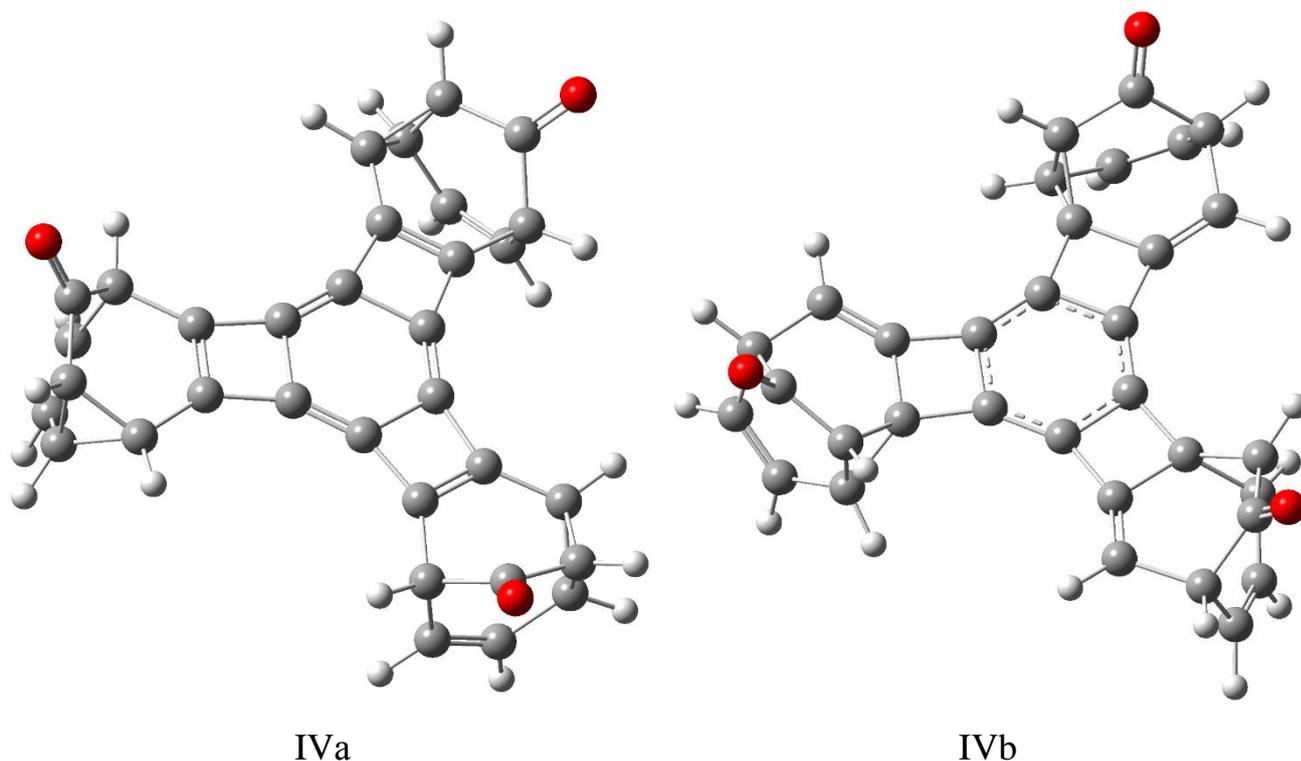


Рисунок 8.12. Изомеры гипотетического циклогекса-1,3,5-триена (IV)

9. ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЯ 1,2,3-ОКСАДИАЗОЛОВ И α -ДИАЗОКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

9.1. Физико-химические свойства бензо-1,2,3-оксадиазола и 6-дiazоциклогекса-2,4-диен-1-она в вакууме, в апротонных и в кислых средах

Для таутомерных бензо-1,2,3-оксадиазола (Ia) и 6-дiazоциклогекса-2,4-диен-1-она (Ib), структуры которых представлены на рисунке 9.1, выполнены расчеты относительных энергий и энергий активации таутомерного превращения наиболее популярными функционалами B3LYP, PBE0, ω B97X-D [164] и M06-2X в газовой фазе и в растворах. Энергия гетероциклического бензоидного таутомера (Ia) ниже энергии таутомера (Ib) с разомкнутым циклом в газовой фазе на 1.0 ккал/моль согласно экспериментальной оценке [74]. В таблице 9.1 приведены значения относительной энергии таутомеров, рассчитанные различными методами с использованием базисных функций *сс*-pVTZ.

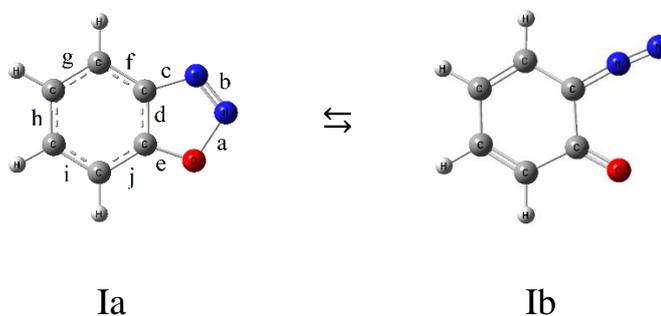


Рисунок 9.1. Структуры бензо-1,2,3-оксадиазола (Ia) и 6-дiazоциклогекса-2,4-диен-1-она (Ib)

Таблица 9.1

Энергия 6-дiazоциклогекса-2,4-диен-1-она относительно энергии бензо-1,2,3-оксадиазола, ккал/моль

| Среда | B3LYP | PBE0 | ω B97XD | M06-2X |
|----------------------------|-------------|-----------|----------------|-----------|
| Газовая фаза ²¹ | -0.5 (-1.1) | 4.7 (4.2) | 3.0 (2.4) | 1.7 (1.0) |
| <i>n</i> -Гексан | -1.4 | 3.8 | 2.0 | 0.7 |
| Метанол | -3.3 | 2.0 | 0.0 | -1.5 |
| Дихлорметан | -2.9 | 2.4 | 0.5 | -1.0 |

²¹ В скобках приведены значения энергий, вычисленные с использованием базисного набора *aug-сс*-pVTZ, включающего диффузные функции.

Наилучшего согласия с экспериментальными данными удалось достичь при использовании метода M06-2X. Методы PBE0 и wB97XD несколько завышают величину разности энергий таутомеров, метод B3LYP, наоборот, занижает.

Квантовохимическими методами (U)M06-2X, (U)PBE0 и (U)B3LYP с использованием корреляционно-согласованного базиса cc-pVTZ выполнены расчеты потенциалов ионизации молекул (Ia) и (Ib). Близость вычисленных «вертикальных» потенциалов ионизации к экспериментальным значениям (таблица 9.2), полученным методом фотоэлектронной спектроскопии, свидетельствует о достоверности данных работы [73], интерпретации фотоэлектронных спектров (ФЭС) как спектров смеси гетероциклического и диазокарбонильного таутомеров.

Таблица 9.2

Потенциалы ионизации молекул (Ia–b), вычисленные методами (U)DFT, эВ

| Молекула | B3LYP | PBE0 | M06-2X | Эсп. [73] |
|----------|-----------------------------------|-------------|-------------|-----------|
| | «Вертикальный» ПИ ²² | | | |
| Ia | 9.37 (9.42) | 9.49 (9.56) | 9.74 | 9.45 |
| Ib | 8.18 | 8.16 | 8.37 | 8.20 |
| | «Адиабатический» ПИ ²³ | | | |
| Ia | 8.08 (8.01) | 8.29 (8.20) | 8.29 (8.20) | – |
| Ib | 8.05 (8.03) | 8.02 (8.00) | 8.15 (8.13) | – |

Отрыв электрона от молекулы бензо-1,2,3-оксадиазола влечет раскрытие гетероцикла. Равновесные структуры катион-радикалов (Ia)⁺ и (Ib)⁺ идентичны. Поэтому расчетный «адиабатический» потенциал ионизации молекулы (Ia) на 1.2 эВ меньше «вертикального» потенциала ионизации.

Легкость таутомерных превращений (Ia) ⇌ (Ib) в газовой фазе и растворах обусловлена невысокими энергетическими барьерами. Энергии активации раскрытия оксадиазольного цикла, вычисленные разными методами с использованием базиса cc-pVTZ, приведены в таблице 9.3.

²² Числа в скобках получены методом (RO)DFT.

²³ В скобках указаны величины, включающие разность нулевых колебаний молекулы и катион-радикала.

Энергия активации таутомерного превращения, ккал/моль

| Среда | B3LYP | PBE0 | wB97XD | M06-2X |
|------------------|-------|------|--------|--------|
| Газовая фаза | 3.4 | 8.5 | 8.0 | 9.0 |
| <i>n</i> -Гексан | 3.0 | 8.1 | 7.7 | 8.7 |
| Метанол | 2.3 | 7.2 | 7.0 | 8.0 |
| Дихлорметан | 2.4 | 7.4 | 7.2 | 8.2 |

9.2. Стабилизация 1,2,3-оксадиазольного цикла в производных нафталина и антрацена

В настоящей работе исследованы производные нафталина (II)-(III) и антрацена (IV), структуры которых представлены на рисунке 9.2.

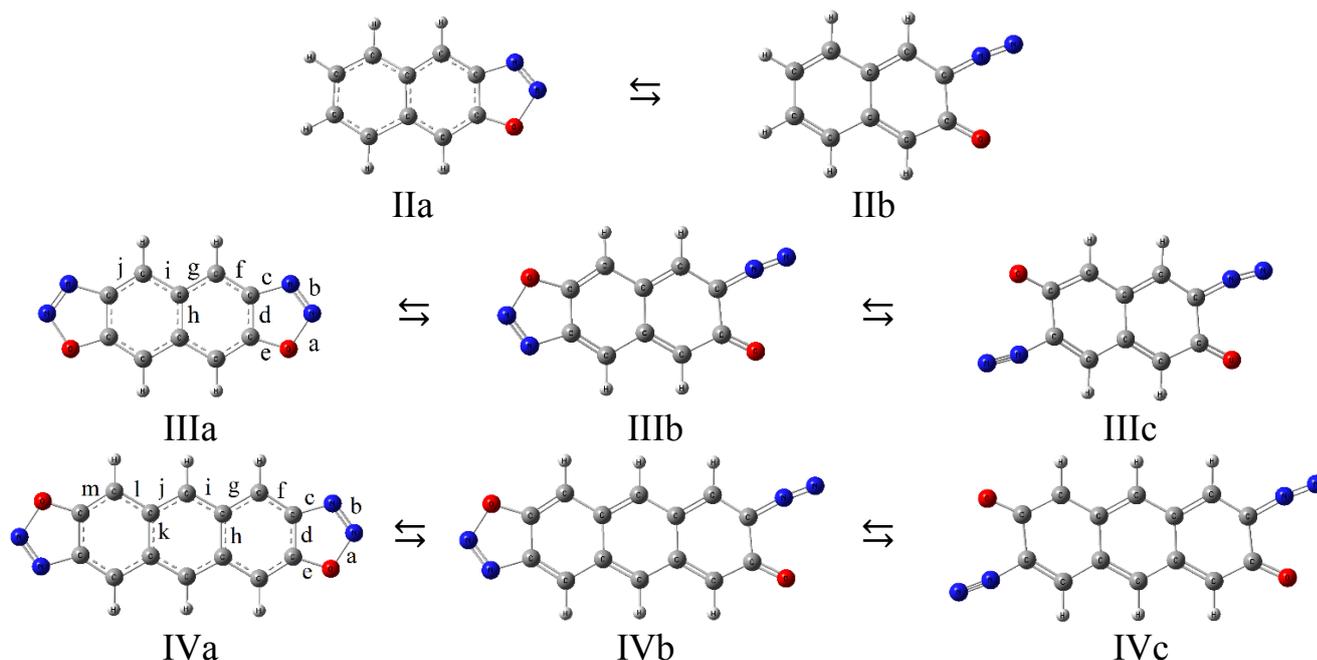


Рисунок 9.2. Структуры (II) – (IV)

Методом PBE0/сс-pVTZ выполнены расчеты структурных и энергетических характеристик молекул (II)-(IV) в газовой фазе и дихлорметане.

Результаты расчетов свидетельствуют об энергетической предпочтительности таутомера (IIa), энергия которого на 9 ккал/моль в газовой

фазе (на 6 ккал/моль в дихлорметане)²⁴ ниже энергии таутомера Пб, что согласуется с данными работы [76].

Значительным энергетическим преимуществом обладают бис-гетероциклические молекулы (IIIa) и (IVa) по сравнению с изомерными им бис-цвиттерионными молекулами (IIIc) и (VIc) как в свободном состоянии (26 ккал/моль для обеих молекул в вакууме), так и в поляризующейся апротонной среде (17 и 16 ккал/моль в дихлорметане). При раскрытии одного из двух гетероциклов в молекулах (IIIa) и (IVa) энергия повышается на 11 ккал/моль в вакууме и на 7 ккал/моль в дихлорметане.

Равновесные конфигурации характеризуются симметрией C_{2h} (IIIa,c; IVa,c) и C_s (IIIb; IVb). Плоскостью симметрии является плоскость ху.

В отличие от таутомерного превращения (Ia) \rightleftharpoons (Ib) раскрытие гетероциклов в ароматических соединениях (IIIa), судя по равновесным длинам химических связей (таблица 9.4), не сопровождается локализацией двойных связей в нафталиновом или антраценовом остовах.

Длины относительно коротких углерод-углеродных связей (g) и (i) при раскрытии гетероцикла (Ia) уменьшаются на 0.026 и 0.028 Å, а при раскрытии гетероциклов (IIIa) относительно короткие связи (f) и (j) удлиняются на 0.021 и 0.053 Å соответственно. Неожиданно большая длина связи (d) в свободных бис-цвиттерионах (IIIc) и (IVc) превышает длины соответствующих связей в молекулах (IIIa) и (IVa) и свидетельствует о значительном ослаблении в (IIIa) и (IVa) характерного для α -диазокарбонильных соединений эффекта сопряжения карбонила с диазо-группой.

²⁴ Методом М06-2Х получена относительная энергия таутомеров 7 и 3 ккал/моль в газовой фазе и в дихлорметане, соответственно.

Равновесные длины связей в молекулах (I), (III – IV), Å

| Связь | Ia | Ib | IIIa | IIIb | IIIc | IVa | IVb | IVc |
|----------------------|-------|-------|-------|--------------|-------|-------|--------------|-------|
| В вакууме | | | | | | | | |
| NO (a) | 1.434 | 3.276 | 1.437 | 1.436; 3.196 | 3.111 | 1.440 | 1.439; 3.149 | 3.091 |
| NN (b) | 1.238 | 1.115 | 1.233 | 1.231; 1.112 | 1.110 | 1.231 | 1.231; 1.111 | 1.110 |
| CN (c) | 1.381 | 1.319 | 1.388 | 1.393; 1.329 | 1.335 | 1.390 | 1.392; 1.331 | 1.334 |
| CC (d) | 1.388 | 1.479 | 1.404 | 1.415; 1.491 | 1.501 | 1.411 | 1.416; 1.502 | 1.508 |
| CO (e) | 1.332 | 1.222 | 1.338 | 1.344; 1.225 | 1.228 | 1.340 | 1.343; 1.226 | 1.228 |
| CC (f) | 1.390 | 1.420 | 1.366 | 1.356; 1.398 | 1.387 | 1.361 | 1.357; 1.391 | 1.385 |
| CC (g) | 1.380 | 1.354 | 1.410 | 1.428; 1.380 | 1.398 | 1.416 | 1.425; 1.386 | 1.395 |
| CC (h) | 1.404 | 1.427 | 1.451 | 1.461 | 1.461 | 1.448 | 1.459; 1.454 | 1.459 |
| CC (i) | 1.383 | 1.355 | 1.415 | 1.427; 1.383 | 1.396 | 1.394 | 1.382; 1.406 | 1.395 |
| CC (j) | 1.388 | 1.450 | 1.363 | 1.353; 1.428 | 1.416 | 1.391 | 1.409; 1.380 | 1.398 |
| CC(k) | – | – | – | – | – | 1.448 | 1.454; 1.459 | 1.459 |
| CC(l) | – | – | – | – | – | 1.421 | 1.389; 1.428 | 1.397 |
| CC(m) | – | – | – | – | – | 1.359 | 1.421; 1.354 | 1.414 |
| В среде дихлорметана | | | | | | | | |
| NO (a) | 1.425 | 3.288 | 1.425 | 1.421; 3.240 | 3.197 | 1.429 | 1.426; 3.215 | 3.197 |
| NN (b) | 1.241 | 1.111 | 1.236 | 1.235; 1.106 | 1.105 | 1.234 | 1.234; 1.105 | 1.104 |
| CN (c) | 1.380 | 1.325 | 1.387 | 1.392; 1.338 | 1.344 | 1.389 | 1.391; 1.341 | 1.343 |
| CC (d) | 1.388 | 1.468 | 1.403 | 1.411; 1.479 | 1.484 | 1.410 | 1.413; 1.488 | 1.490 |
| CO (e) | 1.335 | 1.234 | 1.343 | 1.349; 1.240 | 1.244 | 1.345 | 1.348; 1.242 | 1.245 |
| CC (f) | 1.391 | 1.418 | 1.367 | 1.360; 1.392 | 1.386 | 1.362 | 1.360; 1.385 | 1.382 |
| CC (g) | 1.379 | 1.357 | 1.410 | 1.424; 1.385 | 1.399 | 1.417 | 1.422; 1.392 | 1.398 |
| CC (h) | 1.406 | 1.424 | 1.452 | 1.456 | 1.454 | 1.449 | 1.456; 1.450 | 1.454 |
| CC (i) | 1.383 | 1.360 | 1.415 | 1.424; 1.390 | 1.401 | 1.395 | 1.388; 1.402 | 1.397 |
| CC (j) | 1.387 | 1.442 | 1.362 | 1.355; 1.418 | 1.409 | 1.391 | 1.404; 1.384 | 1.396 |
| CC(k) | – | – | – | – | – | 1.449 | 1.450; 1.456 | 1.454 |
| CC(l) | – | – | – | – | – | 1.422 | 1.398; 1.426 | 1.404 |
| CC(m) | – | – | – | – | – | 1.358 | 1.409; 1.355 | 1.405 |

Примечание. В структурах (IIIb) и (IVb) левые числа характеризуют оксадиазольный фрагмент, правые – диазокарбонильный фрагмент молекулы.

Взаимодействие неполярных молекул (IIIa,c) и (IVa,c) с растворителем не приводит к их дипольной поляризации, но существенно влияет на квадрупольные моменты. Раскрытие двух гетероциклов в молекулах (IIIa) и (IVa) сопровождается увеличением по абсолютной величине двух компонент тензора квадрупольного момента, отвечающих главным осям x и y , и уменьшением поперечной компоненты, отвечающей главной оси z ортогональной плоскости молекулы (таблица 9.5). Квадрупольный момент полярных молекул (IIIb) и (IVb), обладающих дипольным моментом 3.74 Д и 4.08 Д в вакууме (5.99 Д и 6.59 Д в

дихлорметане) мы не обсуждаем, так как он не инвариантен относительно выбора (трансляции) системы координат.

Таблица 9.5

Главные значения тензора квадрупольного момента молекул (IIIa,c) и (IVa,c), Д·Å

| Оси | IIIa | IIIc | IVa | IVc |
|----------------------|--------|---------|---------|--------|
| В вакууме | | | | |
| x | -70.05 | -98.76 | -98.65 | -47.66 |
| y | 46.49 | 87.07 | 67.51 | 33.70 |
| z | 23.56 | 11.69 | 31.13 | 13.95 |
| В среде дихлорметана | | | | |
| x | -90.71 | -133.62 | -130.72 | -54.24 |
| y | 60.50 | 120.58 | 88.87 | 37.07 |
| z | 30.21 | 13.04 | 41.84 | 17.17 |

Несмотря на некоторое сближение энергий изомеров (IIIa) – (IIIc) и (IVa) – (IVc) в поляризующейся среде, бис-гетероциклические изомеры (IIIa) и (IVa) сохраняют энергетическое преимущество перед цвиттер-ионными изомерами (IIIb,c) и (VIb,c). Поэтому следует ожидать, что молекулы нафто[2,3-d:6,7-d']бис(1,2,3-оксадиазола) и антро[2,3-d:7,8-d']бис(1,2,3-оксадиазола), включающие два 1,2,3-оксадиазольных цикла, стабильны не только в газовой фазе, но и в поляризующихся средах [165].

9.3. Сочетание кольчато-цепной и валентной таутомерии α -диазочарбонильного производного бульвалена

Согласно результатам экспериментального [166] и теоретического [159] исследований таутомерных карбонильных и гидроксильных производных бульвалена ($C_{10}H_{10}O$) установлено, что доминирующим является кетон, в котором карбонильная группа сопряжена с трехатомным циклом. Наличие примеси гидрокси-таутомеров проявляется замещением всех десяти атомов водорода при дейтерировании соединения в тяжелой воде [166].

Квантовохимическим методом PBE0/cc-pVTZ выполнены расчеты структурных параметров, относительных энергий (включающих энергию

«нулевых» колебаний) и дипольных моментов α -дiazокарбонильных производных бульвалена (Ia) и (Ib), соответствующих гетероциклических таутомеров (IIa) – (IIg) и родственных селеноорганических соединений (IIIa), (IIIb), (IVa) и (IVb), структурные формулы которых представлены на рисунках 9.3-9.4.

Возможность таутомерного сосуществования некоторых α -дiazокарбонильных соединений и производных 1,2,3-оксадиазола обсуждалась ранее. В производных бульвалена таутомерия 1,2,3-оксадиазол \rightleftharpoons α -дiazокарбонильное соединение сочетается с валентной таутомерией трициклической системы бульвалена [166].

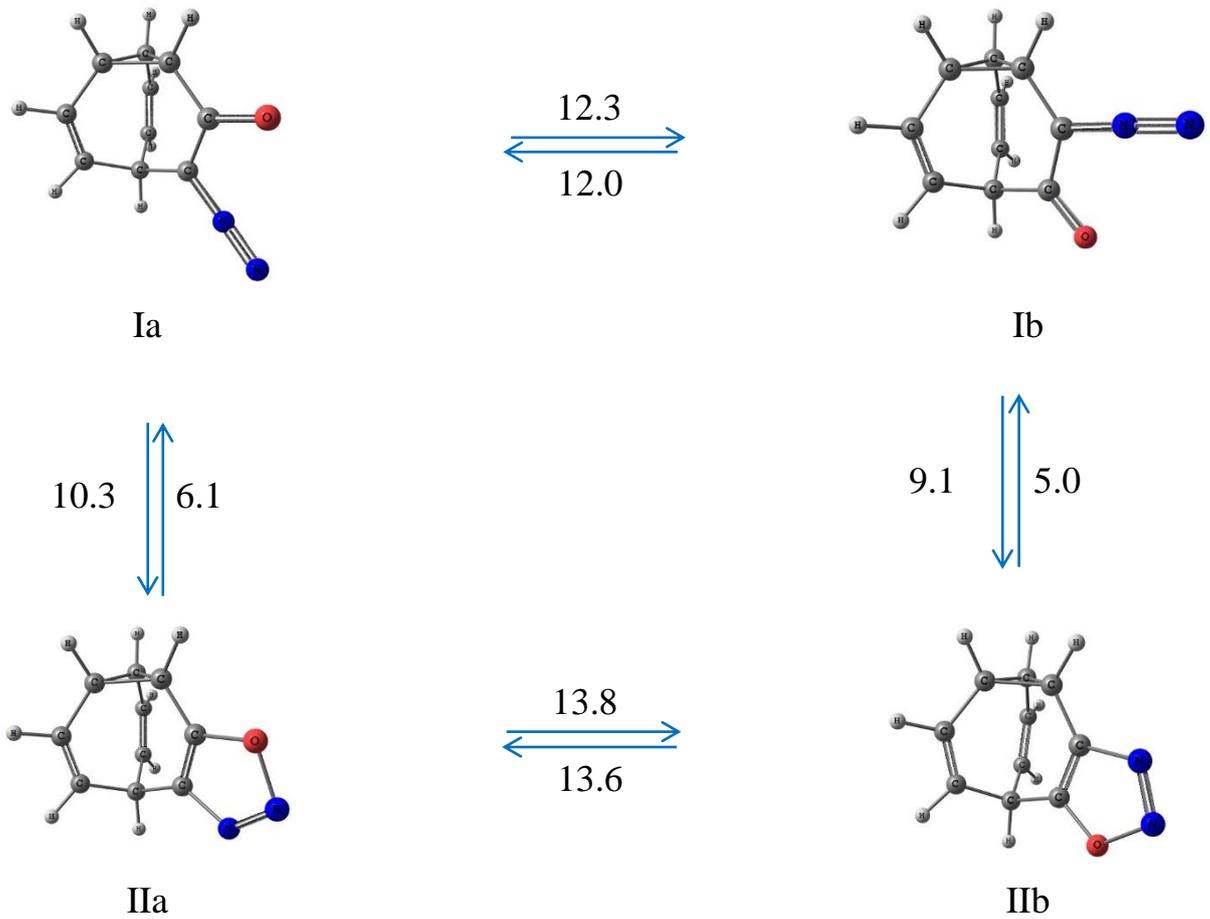


Рисунок 9.3. Барьеры таутомерных превращений соединений (Ia,b) и (IIa,b), ккал/моль

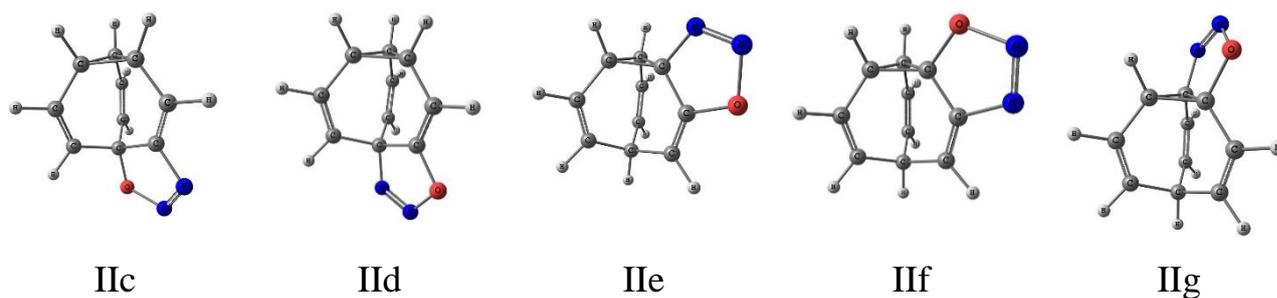


Рисунок 9.4. Структурные формулы соединений (Пс) – (Пг)

В ряду соединений (Ia), (Ib), (IIa) – (IIg) наименьшие энергии получены для α -диазокarbонильных производных бульвалена (Ia) и (Ib), превращающихся друг в друга при перегруппировке углеводородного фрагмента по Коупу. Доминирующим оказывается таутомер (Ia), в структуре которого карбонильная группа сопряжена с трехатомным циклом.

1,2,3-Оксадиазолы (IIa) и (IIb) имеют более высокие энергии (таблица 9.6), и поэтому их содержание в равновесной смеси таутомеров мало. Примесь гетероциклических таутомеров (IIc) – (IIg) с еще большими энергиями ничтожна, но нельзя отрицать возможность существования таких молекул, так как каждой из них отвечает локальный минимум энергии и вещественные частоты нормальных колебаний.

В отличие от аналогичных производных бензола и нафталина [75, 164] гетероциклические молекулы (IIa) и (IIb) по величине дипольного момента не уступают молекулам (Ia) и (Ib).

В таутомерах (IIa), (IIb), (IId) и (IIe) неподеленные электронные пары атома кислорода сопряжены с двойной связью C=C. При этом связи C–O в молекулах (IIa) и (IIb) короче связей C–O в высокоэнергетических молекулах (IId) и (IIe). Длины связей атома кислорода с третичными атомами углерода в таутомерах (IIf), (IIg) и особенно в таутомере (IIc) имеют большие значения. Изменение длины связи C–N в ряду гетероциклических таутомеров подчиняется тем же закономерностям. Низкоэнергетические гетероциклические таутомеры (IIa) и (IIb) характеризуются

наибольшей длиной связи N=N. Корреляции между энергией гетероциклического таутомера и длиной связи N–O не обнаружено.

Таблица 9.6

Относительные энергии ΔE (ккал/моль), наименьшие волновые числа нормальных колебаний ν (см^{-1}), дипольные моменты μ (Д) молекул и равновесные межъядерные расстояния (Å) в пятиатомных циклах молекул I – IV

| № | ΔE | ν | μ | CC | CO/CSe | CN | NN | NO/NSe |
|-------------------------------|------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|
| Кислородсодержащие соединения | | | | | | | | |
| Ia | 0.0 | 74 | 4.32 | 1.451 | 1.451 | 1.304 | 1.122 | 3.334 |
| Ib | 0.3 | 68 | 4.25 | 1.459 | 1.459 | 1.309 | 1.121 | 3.279 |
| IIa | 4.2 | 101 | 4.73 | 1.356 | 1.326 | 1.364 | 1.251 | 1.417 |
| IIb | 4.4 | 100 | 4.50 | 1.356 | 1.322 | 1.368 | 1.250 | 1.420 |
| IIc | 19.7 | 137 | 4.87 | 1.499 | 1.431 | 1.400 | 1.228 | 1.400 |
| IId | 22.6 | 142 | 3.96 | 1.496 | 1.361 | 1.473 | 1.212 | 1.426 |
| IIe | 19.9 | 136 | 3.46 | 1.457 | 1.364 | 1.422 | 1.222 | 1.422 |
| IIf | 21.8 | 123 | 3.80 | 1.457 | 1.398 | 1.403 | 1.230 | 1.403 |
| IIg | 27.0 | 204 | 3.76 | 1.524 | 1.399 | 1.430 | 1.222 | 1.411 |
| Селеноорганические соединения | | | | | | | | |
| IIIa | 0.0 | 89 | 4.29 | 1.371 | 1.839 | 1.364 | 1.252 | 1.880 |
| IIIb | 0.3 | 90 | 3.79 | 1.370 | 1.833 | 1.370 | 1.250 | 1.883 |
| IVa | 17.3 | 57 | 5.08 | 1.413 | 1.809 | 1.318 | 1.119 | 3.633 |
| IVb | 19.1 | 62 | 5.13 | 1.417 | 1.802 | 1.324 | 1.118 | 3.594 |

Бульвалено-1,2,3-селенадиазол, представляющий интерес как один из возможных источников высокорекреационного дедигидробульвалена²⁵, согласно результатам расчетов является смесью двух таутомеров (IIIa) и (IIIb), связанных перегруппировкой по Коупу (рисунок 9.5). Преобладает таутомер (IIIa), в молекуле которого связь C–Se сопряжена с трехатомным циклом. Длины связей C=Se лишь на 0.03 Å короче связей C–Se в гетероциклах. Содержание молекул (IVa) и (IVb) в равновесной смеси таутомеров пренебрежимо мало [168].

²⁵ Пример получения высокорекреационных ацетиленов термоллизом производных 1,2,3-селенадиазола в присутствии медной пыли можно найти в работе [167].

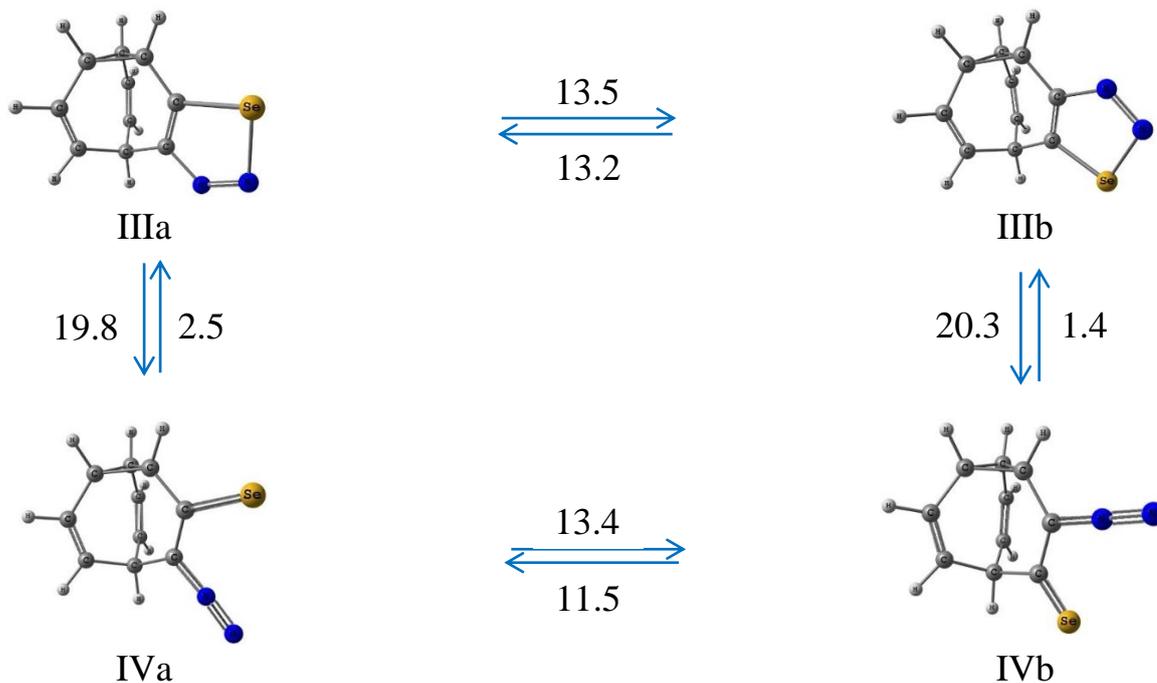


Рисунок 9.5. Барьеры таутомерных превращений селеноорганических соединений (IIIa,b) и (IVa,b), ккал/моль

9.4. Структура и электрические свойства 3,6-бис(диазо)циклогексан-1,2,4,5-тетраона, 2,4,6-трис(диазо)циклогексан-1,3,5-триона и родственных соединений

В настоящей работе квантовохимическим методом PBE0/cc-pVTZ выполнены расчеты в вакууме и в среде дихлорметана структурных параметров и квадрупольных моментов молекул 2,4,6-трис(диазо)циклогексан-1,3,5-триона (I), 3,6-бис(диазо)циклогексан-1,2,4,5-тетраона (II), аниона (II)⁻, молекул (III) и (V) изомерных относительно молекулы (I), молекул (IV) и (VI) изомерных относительно молекулы (II), изомерных дикатионов (VII)²⁺ и (VIII)²⁺, а также дикатиона (IX)²⁺ (рисунок 9.6). При этом мы убедились, что ограниченный и неограниченный варианты метода PBE0 для молекул диазокарбонильных соединений дают идентичные результаты.

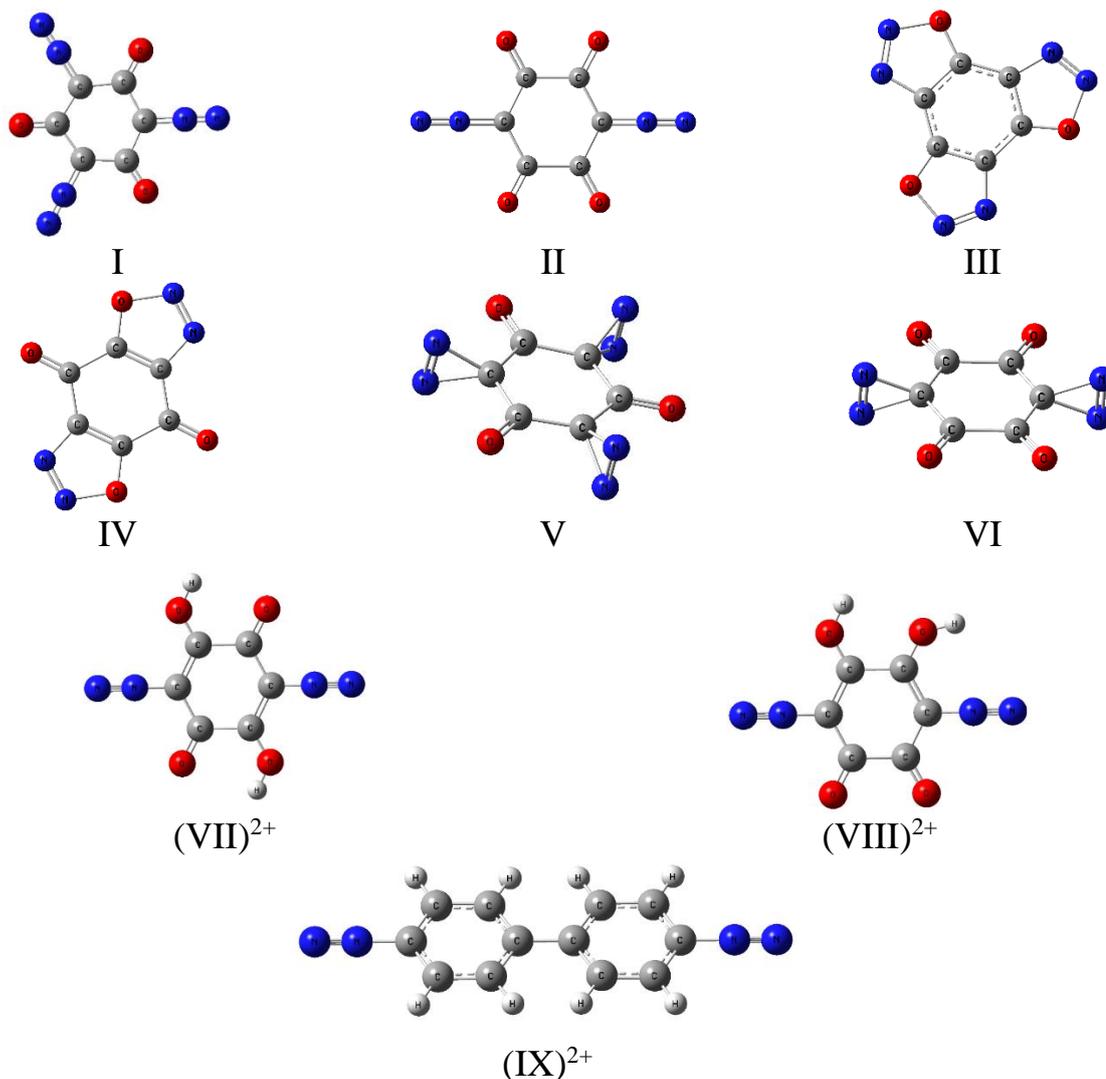


Рисунок 9.6. Структурные формулы молекул (I)-(VI) и дикатионов (VII)²⁺, (VIII)²⁺ и (IX)²⁺

Энергетическим минимумам молекул (I), (II) и молекулярного иона (II)⁻ отвечают плоские конфигурации с симметрией D_{3h} , D_{2h} и C_{2v} соответственно. Вычисленные колебательные спектры не содержат мнимых частот. Межъядерные расстояния в диазокарбонильных соединениях отражают сопряжение диазометиленовых групп с карбонильными группами через углерод-углеродные связи. Вследствие такого сопряжения длины псевдоординарных связей в плоском шестиатомном цикле молекулы (I) сокращены до 1.460 Å (в свободном состоянии) или 1.455 Å (в растворе). Последнее значение очень близко к экспериментальным значениям, полученным методом рентгеноструктурного анализа монокристалла 2,4,6-трис(диазо)циклогексан-1,3,5-триона [169] (таблица 9.7).

Таблица 9.7

Длины связей (Å) и валентные углы (град.), вычисленные методом PBE0/сс-pVTZ, и результаты рентгеноструктурного анализа для соединений (I) и (II).

| Связь или угол | PBE0/сс-pVTZ | | РСА [169-170] |
|--|--------------|---------|---------------|
| | Вакуум | Раствор | Монокристалл |
| 2,4,6-Трис(диазо)циклогексан-1,3,5-трион (I) | | | |
| CC | 1.460 | 1.455 | 1.451; 1.456 |
| CO | 1.216 | 1.221 | 1.228 |
| CN | 1.317 | 1.319 | 1.331 |
| NN | 1.111 | 1.110 | 1.108 |
| C ¹ C ² C ³ | 127.5 | 127.3 | 127.6 |
| C ² C ³ C ⁴ | 112.5 | 112.7 | 112.4 |
| C ¹ C ² O ³ | 123.8 | 123.7 | 123.8 |
| 3,6-Бис(диазо)циклогексан-1,2,4,5-тетраон (II) | | | |
| C ¹ C ² | 1.542 | 1.540 | 1.541 |
| C ² C ³ | 1.457 | 1.447 | 1.433; 1.437 |
| CO | 1.204 | 1.208 | 1.208; 1.214 |
| CN | 1.326 | 1.330 | 1.357 |
| NN | 1.109 | 1.106 | 1.107 |
| C ² C ³ C ⁴ | 129.1 | 128.2 | 129.1 |
| C ¹ C ² O ² | 120.4 | 119.7 | 119.2 |

В плоском шестиатомном цикле свободной молекулы (II) эффект сопряжения проявляется в сокращении длины псевдоординарной связи C²C³ относительно ординарной связи C¹C² на 0.085 Å. В среде дихлорметана эффект сопряжения усиливается до 0.093 Å. Согласно результатам РСА в кристалле он еще больше: 0.104 и 0.108 Å [170]. Вместе с тем сопряжение карбонильных групп в длинах связей C¹C² не проявляется. При захвате электрона молекулой (II) длины карбонильных связей увеличиваются, причем длины двух соседних связей CO в анионе (II)⁻ отличаются от длин в другой паре связей CO на 0.013 Å (таблица 9.8).

Энергии сольватации электрически незаряженных молекул (I) и (II) в дихлорметане составляют соответственно 8.4 и 11.7 ккал/моль. Энергия сольватации аниона (II)⁻ намного больше: 46.3 ккал/моль. Во всех рассмотренных случаях изменение энергий «нулевых» колебаний при сольватации не превышает 0.8 ккал/моль.

Таблица 9.8

Длины связей (Å) и валентные углы (град.), вычисленные методом РВЕ0/сс-рVTZ.

| Связь или угол | Вакуум | Раствор | Связь или угол | Вакуум | Раствор |
|--|--------|---------|---|--------|---------|
| Анион (II) ⁻ | | | | | |
| C ¹ C ² | 1.530 | 1.525 | C ⁴ C ⁵ | 1.480 | 1.440 |
| C ² C ³ | 1.446 | 1.440 | C ³ C ⁴ | 1.469 | 1.479 |
| C ¹ O | 1.217 | 1.221 | C ⁴ O | 1.230 | 1.251 |
| CN | 1.314 | 1.318 | NN | 1.131 | 1.116 |
| C ² C ³ C ⁴ | 127.7 | 129.7 | CNN | 179.8 | 179.9 |
| C ¹ C ² O | 120.1 | 120.3 | C ⁴ C ⁵ O | 122.6 | 124.3 |
| Трис(1,2,3-оксадиазол) (III) | | | Бис(1,2,3-оксадиазол) (IV) | | |
| CO | 1.312 | 1.314 | C-O | 1.306 | 1.307 |
| CN | 1.370 | 1.368 | CN | 1.369 | 1.366 |
| NN | 1.232 | 1.237 | NN | 1.238 | 1.242 |
| NO | 1.466 | 1.449 | NO | 1.448 | 1.434 |
| CC (d) | 1.390 | 1.387 | CC (d) | 1.365 | 1.363 |
| CC | 1.404 | 1.404 | C ^O C ^O | 1.494 | 1.491 |
| CC ^N C | 119.6 | 119.3 | C ¹ C ^N | 1.467 | 1.465 |
| CC ^O C | 120.4 | 120.7 | C=O | 1.200 | 1.202 |
| CNN | 110.9 | 110.6 | CC ^N C | 124.9 | 124.7 |
| CON | 105.3 | 105.6 | CNN | 110.6 | 110.3 |
| NNO | 108.8 | 109.0 | CON | 105.5 | 105.8 |
| NCC(d) | 106.4 | 106.4 | NNO | 108.4 | 108.6 |
| OCC(d) | 108.7 | 108.4 | CCO(d) | 109.2 | 108.9 |
| Бис-диазирин (VI) | | | Дикатион (VII) ²⁺ | | |
| CN | 1.516 | 1.513 | CN | 1.369 | 1.360 |
| NN | 1.182 | 1.182 | NN | 1.098 | 1.097 |
| C ^O C ^O | 1.543 | 1.539 | C ^O -C ^O | 1.526 | 1.530 |
| C ^O C ^N | 1.473 | 1.469 | C ^O -C ^N | 1.462 | 1.452 |
| CO | 1.200 | 1.202 | C ^O =C ^N | 1.378 | 1.374 |
| CC ^N C | 125.9 | 125.6 | C=O | 1.196 | 1.201 |
| NC ^N N | 45.9 | 46.0 | C-O | 1.272 | 1.269 |
| NNC ^N | 67.0 | 67.0 | OH | 0.985 | 0.979 |
| CC ^O C | 117.1 | 117.2 | CC ^N C | 123.1 | 123.3 |
| CCO | 120.5 | 120.2 | COH | 111.3 | 110.9 |
| Дикатион (IX) ²⁺ | | | | | |
| C ¹ C ^{1'} | 1.479 | 1.474 | NN | 1.098 | 1.096 |
| C ¹ C ² | 1.401 | 1.400 | CH | 1.083 | 1.086 |
| C ² C ³ | 1.378 | 1.376 | C ³ C ⁴ C ⁵ | 124.0 | 124.1 |
| C ³ C ⁴ | 1.395 | 1.394 | C ² C ¹ C ⁶ | 119.8 | 120.0 |
| C ⁴ N | 1.381 | 1.374 | C ² C ¹ C ^{1'} C ^{2'} | 40.2 | 38.8 |

Преобразование диазкарбонильного соединения (I) в бензо[1,2-d:3,4-d':5,6-d'']трис(1,2,3-оксадиазол) (III), классическая структурная формула которого представлена на рисунке 9.6, требует 34 ккал/моль в газовой фазе и 37 ккал/моль в дихлорметане (с учетом нулевых колебаний). Изомер (V) оказывается еще менее

выгодным (35 ккал/моль как в газовой фазе, так и в дихлорметане) относительно энергии изомера (III). Изомеризация диазокарбонильного соединения (II) в бензо-1,4-хиноно[2,3-d:5,6-d']бис(1,2,3-оксадиазол) (IV) также энергетически не выгодна. Вычисленная с учетом «нулевых» колебаний разность энергий изомеров (II) и (IV) составляет 25 ккал/моль. В дихлорметане она достигает 29 ккал/моль. Относительная энергия бис-диазирина (VI) на 52 ккал/моль выше изомера (II) в газовой фазе и на 54 ккал/моль в дихлорметане. Для изомеризации в диазирины необходимо поглощение диазо-соединениями УФ света [170-171].

Присоединение к молекуле (II) двух протонов в сильно кислых средах дает либо дикатион (VII)²⁺ с симметрией C_{2h} , либо дикатион (VIII)²⁺ с симметрией C_s . Вычисленная энергия низкосимметричного дикатиона (VIII)²⁺ выше энергии более симметричного дикатиона (VII)²⁺ в вакууме на 20 ккал/моль, в дихлорметане на 13 ккал/моль. Расчетные значения энергии электростатической стабилизации дикатионов (VIII)²⁺ и (IX)²⁺ очень велики: 172 и 146 ккал/моль соответственно. В концентрированных минеральных кислотах, хорошо растворяющих 3,6-бис(диазо)циклогексан-1,2,4,5-тетраон, очевидно, энергия стабилизации еще выше.

Тензоры квадрупольных моментов молекул (I) и (III) имеют по одной независимой компоненте, в качестве которой можно выбрать Q_{zz} . Главная ось z совпадает с осью симметрии третьего порядка; ортогональные оси x и y в плоскости молекулы ориентированы произвольным образом. Главные оси x , y и z молекул (II) и (VI) совпадают с тремя осями симметрии второго порядка. Главная ось z тензора \mathbf{Q} молекулы (IV), дикатионов (VII)²⁺ и (IX)²⁺ совпадает с осью симметрии второго порядка.

В соответствии с ожиданиями вычисленные тензоры квадрупольного момента велики по норме $\|\mathbf{Q}\|$ даже в условиях вакуума. В поляризующейся среде они увеличиваются (таблица 9.9). Квадрупольная поляризация молекул (I), (II) растворителем не сопровождается ни спонтанной дипольной поляризацией, ни переходом молекулы (II) в низкосимметричную (C_{2h}) хиноидную форму. Молекулы

и молекулярные ионы (I) – (IX)²⁺ в поляризующейся среде сохраняют присущую им в свободном состоянии симметрию.

Таблица 9.9

Главные значения тензора квадрупольного момента **Q** и его норма $\|\mathbf{Q}\|$, Д·Å

| Величина | I | II | III | IV | VI | (VII) ²⁺ | (IX) ²⁺ |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------------|--------------------|
| В вакууме | | | | | | | |
| Q _{xx} | -10.8 | 32.7 | -16.1 | -26.6 | 17.8 | -7.9 | 287.8 |
| Q _{yy} | -10.8 | -60.1 | -16.1 | -10.2 | -44.4 | 81.4 | -111.3 |
| Q _{zz} | 21.6 | 27.4 | 32.2 | 36.8 | 26.6 | -73.5 | -176.5 |
| $\ \mathbf{Q}\ $ | 26.4 | 73.7 | 39.4 | 46.6 | 54.8 | 109.9 | 355.5 |
| В дихлорметане | | | | | | | |
| Q _{xx} | -12.5 | 44.3 | -19.5 | -32.1 | 20.5 | -12.1 | 274.5 |
| Q _{yy} | -12.5 | -75.3 | -19.5 | -11.7 | -52.5 | 73.9 | -102.7 |
| Q _{zz} | 25.0 | 31.0 | 39.0 | 43.8 | 32.0 | -61.8 | -171.8 |
| $\ \mathbf{Q}\ $ | 30.6 | 92.7 | 47.8 | 55.6 | 64.9 | 97.1 | 339.8 |

Примечание. Атомные ядра (за исключением ядер азота в молекуле VI) лежат в плоскости ху; при симметрии D_{2h} и D_2 ось х направлена от центра симметрии к диазогруппе.

Чтобы понять, как меняется энергия взаимодействия центросимметричной частицы с растворителем при варьировании ее квадрупольного момента **Q**, усредненного радиуса ρ и диэлектрической проницаемости растворителя ϵ можно воспользоваться формулой:

$$\Delta E = -\frac{(\epsilon - 1)}{4\rho^5(3\epsilon + 2)} \|\mathbf{Q}\|^2 \quad (49)$$

которая соответствует одному из членов ряда Кирквуда [172]. Однако, ввиду несферической формы молекул и молекулярных ионов, значительной неопределенности в величине ρ^5 и медленной сходимости мультипольного разложения энергии взаимодействия при Ван-дер-ваальсовых расстояниях между рассматриваемой частицей и молекулами растворителя для квантовохимических расчетов предпочтительнее использованный нами метод РСМ [108-109].

Характер изменения квадрупольного момента молекулярного иона при переносе его из вакуума в конденсированную среду в общем случае без квантовохимического расчета предсказать трудно. Ориентация молекул, окружающих ион с зарядом $\zeta = 2$ а.е., определяется преимущественно кулоновским полем этого иона, не оптимальна по отношению к тензору квадрупольного момента

Q и может вести как к увеличению $\|Q\|$, так и его уменьшению. В соответствии с формулой Борна [173]:

$$\Delta E = -\frac{(\epsilon - 1)}{2\rho\epsilon} \zeta^2 \quad (50)$$

при электростатическом взаимодействии заряженной упругой частицы с поляризующейся средой возможно небольшое сжатие частицы, которое без компенсирующего перераспределения электронной плотности может повлечь уменьшение $\|Q\|$.

В рассматриваемом случае α -дiazокарбонильных соединений зарядовая анизотропия в поляризующейся среде возрастает. Увеличению $\|Q\|$ способствует поляризуемость фрагментов, включающих сопряженные карбонил и diaзо-группу и имеющих структуры, промежуточные между цвиттер-ионными структурами ${}^{-}N=N^{+}\equiv CR'-CR''=O$ и $N\equiv N^{+}-CR'=CR''-O^{-}$. Нормы квадрупольных моментов дикатионов (VII)²⁺ и (IX)²⁺, в которых карбонильные группы отсутствуют, напротив, уменьшаются.

Об электрической неоднородности рассматриваемых плоских молекул и ионов можно судить по атомным зарядам, приведенным в таблице 9.10. Заряд q_A^{\perp} определяется как производная от z -компоненты дипольного момента μ по координате соответствующего атомного ядра z_A [175-176]²⁶:

$$q_A^{\perp} = \partial\mu_z / \partial z_A \quad (51)$$

причем все атомные ядра располагаются в координатной плоскости xu и при дифференцировании поочередно смещаются из равновесного положения параллельно оси z . Для свободных молекул (I) и (II) аналогичные атомные заряды были вычислены ранее методом RHF/6-31G [177].

Двухкоординатный атом азота N^{+} в diaзокарбонильных соединениях обладает положительным зарядом²⁷, а соседний атом C^N – отрицательным. При

²⁶ В случае раствора используемое определение атомных зарядов не вполне корректно, и сумма q_A^{\perp} не равна заряду молекулярного иона (нулю для молекулы).

²⁷ Для атомов N^{+} и N'' в катионе фенилдиазония $Ph-N^{+}\equiv N''$ заряды $q^{\perp} +0.287$ и -0.085 а.е. существенно отличаются от зарядов AIM [178] $N^{+} -0.540$ и $N'' +0.558$ а.е., полученных методом RHF/6-31G* в работе [179].

замыкании в пятичленный цикл в гипотетических соединениях (III) и (IV) знаки зарядов этих атомов меняются на противоположные. Заряд терминального атома Nⁿ в соединениях (I–IV) отрицательный, в дикатионе (VII)²⁺ – положительный.

Положительный заряд diaзометиленовой группы отражает ее электронодонорные свойства, а отрицательный заряд карбонильной группы – ее электроноакцепторные свойства. Заряд атома кислорода соответствует высокой степени полярности связи CO. Реактивное поле растворителя дополнительно поляризует химические связи, усиливает донорно-акцепторное взаимодействие атомов и атомных групп в рассматриваемых соединениях (таблица 9.10) и увеличивает таким образом норму тензора квадрупольного момента centrosymmetric молекулы.

Таблица 9.10

Атомные заряды q_A^\perp , а.е.

| Атом | I | II | (II) ⁻ | III | IV | (VII) ²⁺ |
|------------------|-------|-------|-------------------|-------|-------|---------------------|
| В вакууме | | | | | | |
| N ⁿ | -0.03 | -0.02 | -0.14 | -0.09 | -0.08 | 0.16 |
| N ^{+/N} | 0.23 | 0.24 | 0.14 | -0.06 | -0.07 | 0.32 |
| C ^N | -0.13 | -0.12 | -0.08 | 0.01 | 0.03 | -0.04 |
| O (=C) | -0.34 | -0.30 | -0.35 | – | -0.28 | -0.22 |
| O (-C) | – | – | -0.37 | -0.04 | -0.03 | -0.19 |
| C (=O) | 0.27 | 0.25 | 0.19 | – | 0.28 | 0.30 |
| C (-O) | – | – | 0.11 | 0.18 | 0.15 | 0.32 |
| H | – | – | – | – | – | 0.34 |
| В дихлорметане | | | | | | |
| N ⁿ | -0.04 | -0.01 | -0.08 | -0.11 | -0.10 | 0.11 |
| N ^{+/N} | 0.33 | 0.35 | 0.28 | -0.08 | -0.09 | 0.45 |
| C ^N | -0.14 | -0.10 | -0.10 | 0.06 | 0.09 | 0.02 |
| O (=C) | -0.46 | -0.41 | -0.46 | – | -0.37 | -0.33 |
| O (-C) | – | – | -0.51 | -0.05 | -0.04 | -0.24 |
| C (=O) | 0.38 | 0.35 | 0.30 | – | 0.41 | 0.44 |
| C (-O) | – | – | 0.08 | 0.28 | 0.25 | 0.47 |
| H | – | – | – | – | – | 0.40 |
| δ ^a | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.02 | 0.02 | 0.04 |

Примечание. δ – Средняя ошибка величины атомного заряда.

Выполненные в настоящей работе расчеты свидетельствуют, что квадрупольные моменты наряду с атомными зарядами (определение которых в случае неплоских молекул не всегда корректно) могут служить полезными характеристиками centrosymmetric молекул и молекулярных ионов,

отражающими их структуру, анизотропию внутримолекулярного распределения электрических зарядов и эффекты взаимодействия с неоднородным реактивным полем поляризующейся среды [180].

9.5. Таутомерия гипотетических производных циклогекса-1,3,5-триена, содержащих оксадиазольные и диазокарбонильные фрагменты

Методом M06-2X/cc-pVTZ выполнены расчеты равновесных структурных параметров гипотетических молекул (I) – (IV), представленных на рисунке 9.7. Колебательные спектры всех четырех изомеров содержат только вещественные частоты. Расчетные энергии соединений (I) – (IV) достаточно близки для их сосуществования как таутомеров. В отличие от Кекуле, предположившего обратимое взаимопревращение связей C=C и C–C в молекуле бензола, рассмотрена возможность обратимого превращения двойных и ординарных циклогекса-1,3,5-триеновых связей в полуторные связи.

Последовательное образование одного, двух и трех 1,2,3-оксадиазольных циклов в трис- α -диазокарбонильном соединении (I) влечет повышение энергии на 3.1, 2.6 и 1.7 ккал/моль. При этом равновесные длины трех относительно коротких связей центрального цикла убывают (1.360 \rightarrow 1.353 \rightarrow 1.347 \rightarrow 1.342 Å), а трех относительно длинных связей возрастают (1.448 \rightarrow 1.455 \rightarrow 1.463 \rightarrow 1.470 Å). В таутомере (IV) с относительной энергией 7.4 ккал/моль достигается отчетливо выраженная циклогекса-1,3,5-триеновая структура с разностью равновесных длин 0.128 Å. В бензоидном таутомере (I) альтернирование меньше (0.088 Å).

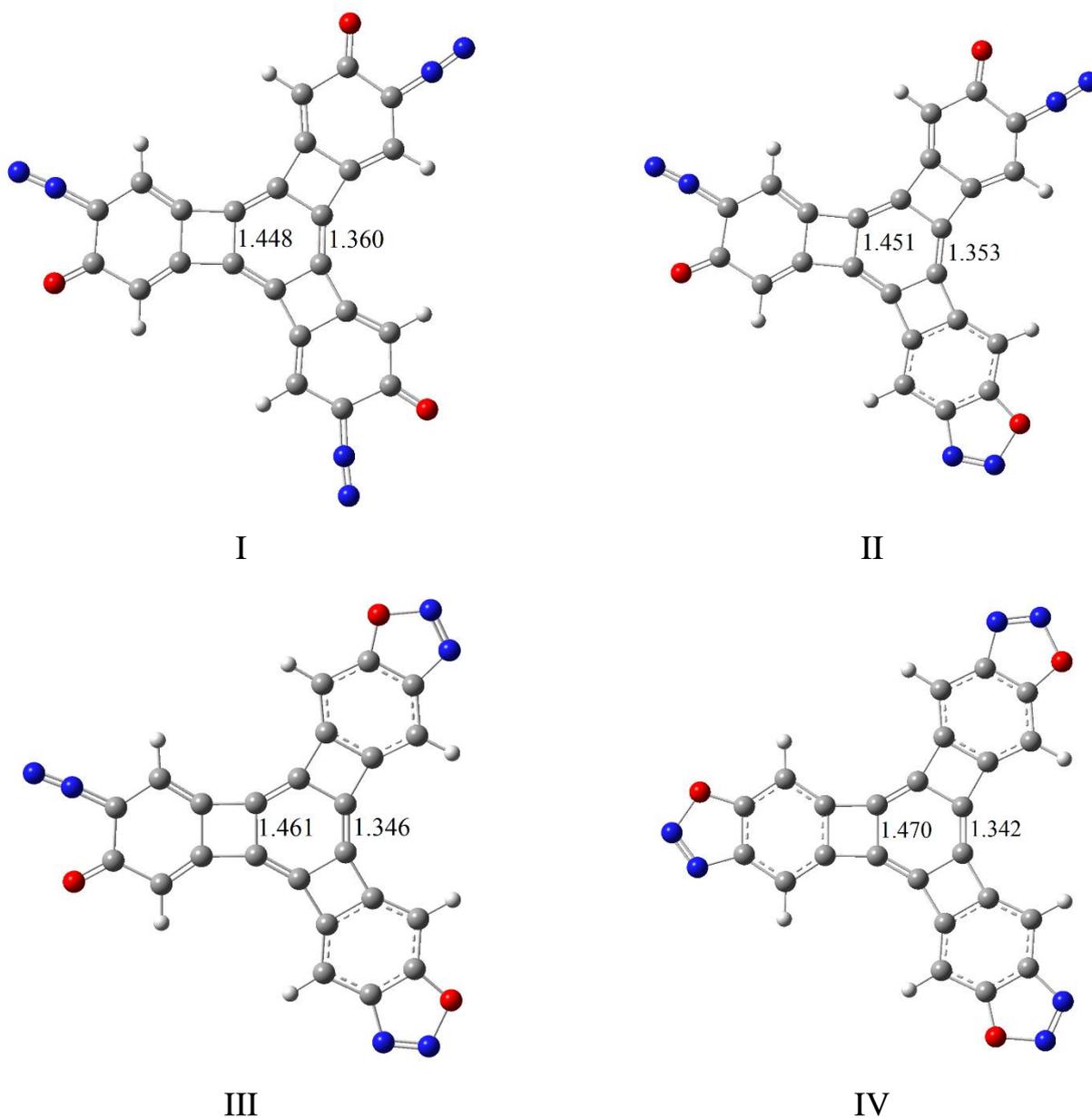


Рисунок 9.7. Осцилляция длин связей в гипотетическом циклогекса-1,3,5-триене, Å

Замена атомов кислорода на атомы серы стабилизирует гетероциклы (рисунок 9.8) в изомере (V) с циклогекса-1,3,5-триеновыми связями C=C (1.343 Å) и C–C (1.468 Å). Энергия изомера (VI) на 65 ккал/моль выше. Содержание таутомеров с разомкнутыми циклами, вследствие их высоких энергий, оказывается пренебрежимо малым.

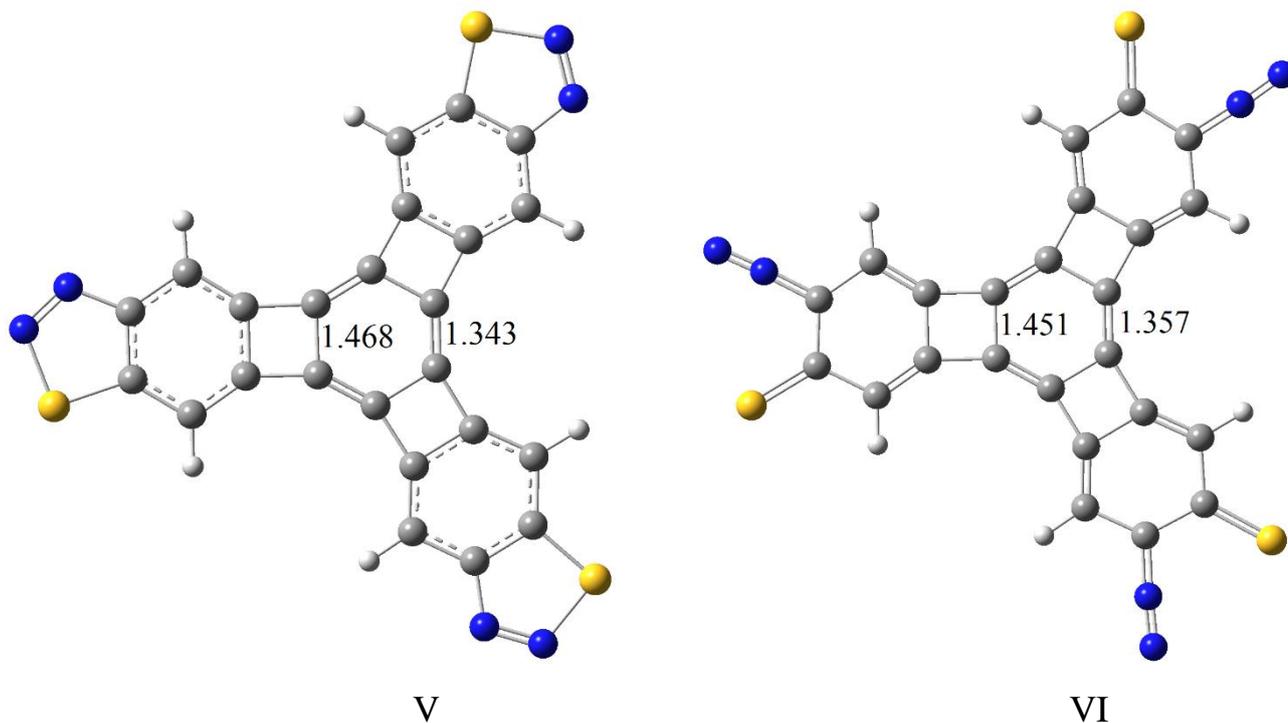


Рисунок 9.8. Серосодержащие гипотетические структуры (длины связей в Å)

Для оценки точности метода M06-2X/cc-pVTZ выполнен расчет относительных энергий бензо-1,2,3-оксадиазола и 6-дiazоциклогекса-2,4-диен-1-она, результаты которого представлены в разделе 9.1.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Квантовохимическими методами определены структурные параметры, относительные энергии, частоты нормальных колебаний, величины сродства к электрону, потенциалы ионизации, дипольные моменты, энергии и силы осцилляторов электронных переходов, поляризуемости и гиперполяризуемости бензоидных и хиноидных таутомеров ванилина в газовой фазе, в хлороформе и в водном растворе. Показано преимущество ванилина как материала с нелинейными оптическими свойствами по сравнению с *m*-нитроанилиновым эталоном, которое проявляется уже на молекулярном уровне. Дипольные моменты, электронодонорные и электроакцепторные свойства хиноидных таутомеров существенно выше, чем бензоидных, а разность их энергий близка к энергии инфракрасного кванта излучения. Поэтому при генерации кристаллом ванилина второй гармоники неодимового лазера малое смещение протонов может приводить к образованию хиноидных таутомеров в составе донорно-акцепторных супрамолекулярных наноструктур.
2. Рассчитаны структурные параметры, электронодонорные и электроакцепторные свойства конформеров 9,10-дигидроксиантрацена, 9-гидроксиантрацена, соответствующих анионов, дианиона и анион-радикала в вакууме и в водном растворе.
3. Показана некорректность учета сольватационных эффектов по сдвигу орбитальных энергий и необходимость расчета полных энергий с использованием модели поляризуемого континуума (PCM) при оценке потенциалов ионизации в растворах.
4. На примере 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталина показана целесообразность использования двух квантовохимических характеристик оснований Брэнстеда: «адиабатического» и «вертикального» сродства к протону (в основных электронных состояниях молекул). Рассчитаны структурные параметры, относительные энергии, дипольные моменты, энергии и силы осцилляторов электронных переходов, поляризуемости и гиперполяризуемости таутомеров этого и родственных борсодержащих

соединений в газовой фазе и в ацетонитриле. Квантовохимические расчеты подтвердили то, что в поляризующейся среде преобладают цвиттер-ионные таутомеры, которые, как оказалось, обладают высокими дипольными моментами и гиперполяризуемостями.

5. Исследована проблема вырожденной таутомерии. Таковой признается быстрое обратимое взаимопревращение энантиомеров. В случае сохранения равновесной конфигурации молекулы и стерической структурной формулы можно говорить об операции симметрии, но не о таутомерном превращении. Определены знаки удельного оптического вращения поляризованного света хиральными таутомерами. На примере бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-она и гексагелицена подтверждена достоверность расчетов величины $[\alpha]_D$ вне области эффекта Коттона методами PBE0, B3LYP и M06-2X с корреляционно-согласованными гауссовыми орбиталями типа cc-pVTZ.
6. Изучены механизмы валентной таутомерии барбаралона, комбинированной валентно-прототропной таутомерии гидрокси- и карбонилсодержащих производных бульвалена и соответствующих алкоголят-анионов.
7. Исследованы энергетические эффекты и барьеры взаимопревращений аддуктов гипотетического дедигидробульвалена и фурана. Установлена структура дедигидробульвалена, являющегося высокорекрационным интермедиатом реакции дегидробромирования.
8. Оценены разности энергий квазивырожденных изотопозамещенных таутомеров барбаралона. Неоднозначность в определении симметрии молекулы барбаралона не влечет неоднозначности при определении её термодинамических функций, так как «энтропия симметрии» осциллирующей структуры компенсируется «энтропией смешения».
9. Высказана и подтверждена квантовохимическими расчетами гипотеза о возможности осцилляции длин химических связей в полициклических производных циклогекса-1,2,3-триена, включающих, в частности, способные к таутомерным превращениям барбаралоновые, бензооксадиазольные и диазокарбонильные фрагменты.

10. Расчеты энергий и потенциалов ионизации молекул бензо-1,2,3-оксадиазола, 6-диазоциклогекса-2,4-диен-1-она и (6-оксоциклогекса-2,4-диен-1-илиден)карбонила, выполненные методами DFT и PCM, и их сопоставление с известными экспериментальными данными свидетельствуют о сосуществовании бензаннелированных 1,2,3-оксадиазола и формилдиазометана как таутомеров в газовой фазе и в неполярном растворителе. Установлена энергетическая предпочтительность нафто[2,3-d:6,7-d']бис(1,2,3-оксадиазола) и антро[2,3-d:7,8-d']бис(1,2,3-оксадиазола) по сравнению с диазокарбонильными таутомерами в газовой фазе и в апротонном растворителе (в дихлорметане).
11. Оценены эффекты квадрупольной поляризации молекул диазо- и диазокарбонильных соединений растворителем (дихлорметаном), проявляющиеся в равновесных структурных параметрах, атомных зарядах и квадрупольных моментах. Норма квадрупольного момента у centrosymmetric молекул в поляризуемой среде увеличивается, а у centrosymmetric дикатионов уменьшается.
12. Рассчитаны энергетические эффекты и барьеры взаимопревращений α -диазокарбонильных производных бульвалена, их 1,2,3-оксадиазольных таутомеров и селенсодержащих аналогов этих соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Laar, C. Ueber die Möglichkeit mehrerer Strukturformeln für dieselbe chemische Verbindung / C. Laar // Ber. – 1885. – Bd 18. – S. 648-657.
2. Laar, C. Ueber die Hypothese der wechselnden Bindung / C. Laar // Ber. – 1886. – Bd 19. – S. 730-741.
3. Бутлеров, А. М. Сочинения. В 3 т. Т. 1. Теоретические и экспериментальные работы по химии / А. М. Бутлеров. – М.: Изд-во АН СССР, 1953. – 639 с.
4. Быков, Г. В. История органической химии / Г. В. Быков. – М.: Химия, 1976. – 360 с.
5. Lowry, T. M. Static and dynamic isomerism in prototropic compounds / T. M. Lowry // Chem. Rev. – 1927. – V. 4. – P. 231-253.
6. Химический энциклопедический словарь / под ред. И. Л. Кнунянца. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – 792 с.
7. Минкин, В. И. Молекулярный дизайн таутомерных систем / В. И. Минкин, Л. П. Олехнович, Ю. А. Жданов. – Ростов-на-Дону: Изд-во Ростов. Ун-та, 1977. – 270 с.
8. Minkin, V. I. Photo-, thermo-, solvato-, and electrochromic spiroheterocyclic compounds / V. I. Minkin // Chem. Rev. – 2004. – V. 104. – P. 2751-2776.
9. Stilinovic', V. Predominance of the triketo tautomer in acyldipivaloylmethanes in solution and the solid state / V. Stilinovic', T. Portada, B. Kaitner // J. Mol. Struct. – 2014. – V. 1063. – P. 123-130.
10. Martin, Y. C. Let's not forget tautomers / Y. C. Martin // J. Comput.-Aided Mol. Des. – 2009. – V. 23. – P. 693-704.
11. Valters, R. E. Ring-chain tautomerism / R. E. Valters, W. Flitsch. – New York: Plenum Press, 1985. – 290 p.
12. Химическая энциклопедия. Т. 4 / под ред. Н.С. Зефирова. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. – 639 с.
13. Минкин, В. И. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. – М.: Химия, 1986. – 245 с.

14. Doering, W. v. E. A rapidly reversible degenerate Cope rearrangement: bicyclo[5.1.0]octa-2,5-diene / W. v. E. Doering, W. R. Roth // *Tetrahedron*. – 1963. – V. 19. – P. 715-737.
15. Doering, W. v. E. Thermal rearrangements / W. v. E. Doering, W. R. Roth // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1963. – V. 2. – P. 115-122.
16. Schröder, G. Preparation and properties of tricyclo[3,3,2,0^{4,6}]deca-2,7,9-triene (bullvalene) / G. Schröder // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1963. – V. 2. – P. 481-482.
17. Семенов, С. Г. О вырожденной таутомерии / С. Г. Семенов, М. В. Макарова // *ЖОХ*. – 2013. – Т. 83. – С. 2048-2050.
18. *Tautomerism: methods and theories* / Ed. L. Antonov. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. – 400 p.
19. Шорыгина, Н. Н. Реакционная способность лигнина / Н. Н. Шорыгина, В.М. Резников, В. В. Елкин. – М.: Наука, 1976. – 368 с.
20. Гравитис, Я. А. Оценка реакционной способности субстратов, участвующих в процессах делигнификации и полимеризации дегидрополимеров, по значению вертикального потенциала ионизации / Я. А. Гравитис, Ю. К. Якобсонс, П. П. Эриньш // *Химия древесины*. – 1982. – № 3. – С. 111-112.
21. Семенов, С. Г. Об электронном строении и реакционной способности ванилина / С. Г. Семенов, С. М. Шевченко // *Химия древесины*. – 1987. – № 1. – С. 86-89.
22. Semenov, S. G. A CNDO/S3' study of lignin model quinone methides and related cations / S. G. Semenov, S. M. Shevchenko // *Chem. Papers*. – 1991. – V. 45. – P. 289-297.
23. Семенов, С. Г. Квантово-химическая оценка неспецифического влияния растворителя на электронную структуру и спектры молекул, моделирующих нуклеофильные фрагменты лигнина / С. Г. Семенов, Н. В. Ходырева // *Оптика и спектр*. – 1992. – Т. 73. – С. 280-290.
24. Semenov, S. G. Theoretical study of electron–donor and spectroscopic properties of substituted phenols in various solvents / S. G. Semenov, N. V. Khodyreva // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. – 1995. – V. 337. – P. 89-97.

25. Singh, O. P. Growth of vanillin crystals for second harmonic generation (SHG) applications in the near-IR wavelength region / O. P. Singh, Y. P. Singh, N. Singh, N. B. Singh // *J. Cryst. Growth.* – 2001. – V. 225. – P. 470-473.
26. Rosliza, R. Study on the effect of vanillin on the corrosion inhibition of aluminum alloy / R. Rosliza, A. Nora'aini, W. B. Wan Nik // *J. Appl. Electrochem.* – 2010. – V. 40. – P. 833-840.
27. Ramya, K. Dependence of temperature on the corrosion protection properties of vanillin and its derivative, HMATD, towards copper in nitric acid: theoretical and electroanalytical studies / K. Ramya, A. Joseph // *Res. Chem. Intermed.* <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11164-013-1254-5>.
28. Velcheva, E. A. IR spectral and structural changes caused by the conversion of 3-methoxy-4-hydroxybenzaldehyde (vanillin) into the oxyanion / E. A. Velcheva, B. A. Stamboliyska // *Spectrochim. Acta, A.* – 2004. – V. 60. – P. 2013-2019.
29. Egava, T. Structural determination of vanillin, isovanillin and ethylvanillin by means of gas electron diffraction and theoretical calculations / T. Egava, A. Kameyama, H. Takeuchi // *J. Mol. Struct.* – 2006. – V. 794. – P. 92-102.
30. Cocinero, E. J. Conformational equilibria in vanillin and ethylvanillin / E. J. Cocinero, A. Lesarri, P. Écija, J.-U. Grabow, J. A. Fernández, F. Castaño // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – V. 12. – P. 12486–12493.
31. Давыдов, Б. Л. Новые нелинейные органические материалы для генерации второй гармоники излучения неодимового лазера / Б. Л. Давыдов, С. Г. Котовщиков, В. А. Нефедов // *Квантовая электроника.* – 1977. – Т. 4. – С. 214-220.
32. Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов. Т. 1 / под ред. Д. Шемлы, Ж. Зисса. – М.: Мир, 1989. – 528 с.
33. Velavan, R. Vanillin-I / R. Velavan, P. Sureshkumar, K. Sivakumar, S. Natarajan // *Acta Cryst. C.* – 1995. – V. 51. – P. 1131-1133.
34. Landucci, L. L. Adducts of anthrahydroquinone and anthranol with lignin model quinone methides. 1. Synthesis and characterization / L. L. Landucci, J. Ralf // *J. Org. Chem.* – 1982. – V. 47. – P. 3486-3495.

35. Семенов, С. Г. Квантовохимическая интерпретация реакционной способности 9,10-диоксиантрацена по отношению к 4-алкилиден-2,5-циклогексадиен-1-онам / С. Г. Семенов, С. М. Шевченко // *ЖОрХ.* – 1983. – Т. 19. – С. 1084-1090.
36. Anthraquinone pulping: A TAPPI PRESS Anthology of Published Papers, 1977-1996 / Ed. G. C. Goyal. – Atlanta: Tappi press, 1997.
37. Dijk, E. H. v. Synthesis and properties of an anthraquinone-based redox switch for molecular electronics / E. H. v. Dijk, D. J. T. Myles, M. H. van der Veen, J. C. Hummelen // *Org. Lett.* – 2006. – V. 8. – P. 2333-2336.
38. Markussen, T. Electrochemical control of quantum interference in anthraquinone-based molecular switches / T. Markussen, J. Schiötz, K. S. Thygesen // *J. Chem. Phys.* – 2010. – V. 132. – P. 224104(1-6).
39. Staab, H. A. 1,8-Bis(dimethylamino)-4,5-dihydroxynaphthalene, a natural, intramolecularly protonated “proton sponge” with zwitterionic structure / H. A. Staab, C. Krieger, G. Hieber, K. Oberdorf // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1997. – V. 36. – P. 1884-1886.
40. Ozeryanskii, V. A. 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalene-2,7-diolate: A simple arylamine nitrogen base with hydride-ion-comparable proton affinity / V. A. Ozeryanskii, A. A. Milov, V. I. Minkin, A. F. Pozharskii // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – P. 1453-1456.
41. Alder, R. W. The remarkable basicity of 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene / R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman // *Chem. Comm.* – 1968. – P. 723-724.
42. Пожарский, А. Ф. Нафталиновые «протонные губки» / А. Ф. Пожарский // *Усп. Хим.* – 1998. – Т. 67. – С. 3-27.
43. Семенов, С. Г. «Вертикальное» и «адиабатическое» сродство к протону / С. Г. Семенов, М. В. Макарова // *ЖОХ.* – 2012. – Т. 82. – С. 1033-1034.
44. Onak, T. Reaction of 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene, a highly basic and weakly nucleophilic amine, with several polyboranes and with boron trifluoride / T. Onak, H. Rosendo, G. Siwapinyoyos, R. Kubo, L. Liauw // *Inorg. Chem.* – 1979. – V. 18. – P. 2943-2945.

45. Londesborough, M. G. S. An experimental solution to the “missing hydrogens” question surrounding the macropolyhedral 19-vertex boron hydride monoanion $[B_{19}H_{22}]^-$, a simplification of its synthesis, and its use as an intermediate in the first example of *syn*- $B_{18}H_{22}$ to *anti*- $B_{18}H_{22}$ isomer conversion / M. G. S. Londesborough, J. Bould, T. Base, D. Hnyk, M. Bakardjiev, J. Holub, I. Cisarova, J. D. Kennedy // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – P. 4092-4098.
46. Cope, A. C. The introduction of substituted vinyl groups. V. A rearrangement involving the migration of an allyl group in a three-carbon system / A. C. Cope, E. M. Hardy // *J. Am. Chem. Soc.* – 1940. – V. 62. – P. 441-444.
47. Merényi, R. Die temperaturabhängigen NMR-Spektren von Tricyclo[3.3.2.0^{4,6}]decadien-(2.7), einigen seiner Derivate und von Tricyclo[3.3.2.0^{4,6}]decatrien-(2.7.9) (Bullvalen) / R. Merényi, J. F. M. Oth, G. Schröder // *Chem. Ber.* – 1964. – Bd 97. – S. 3150-3161.
48. Eaton, P. E. Pentaprismane / P. E. Eaton, Y. S. Or, S. J. Branca // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – V. 103. – P. 2134-2136.
49. Zimmerman, H. E. Bicyclo[2,2,2]-2,5,7-octatriene (barrelene), a unique cyclic six electron pi system / H. E. Zimmerman, R. M. Paufler // *J. Am. Chem. Soc.* – 1960. – V. 82. – P. 1514-1515.
50. Шрёдер, Г. Молекулы с быстрой и обратимой валентной изомеризацией (Молекулы с флуктуирующими связями) / Г. Шрёдер, Ж. Ф. М. От, Р. Мерени // *Усп. Хим.* – 1967. – Т. 36. – С. 993-1011.
51. Saunders, M. Measurement of the rate of rearrangement of bullvalene / M. Saunders // *Tetrahedron Lett.* – 1963. – V. 4. – P. 1699-1702.
52. Allerhand, A. Spin-echo nuclear magnetic resonance studies of chemical exchange. VI. Rearrangment of bullvalene and of its silver nitrate complex / A. Allerhand, H. S. Gutowsky // *J. Am. Chem. Soc.* – 1965. – V. 87. – P. 4092-4096.
53. Schröder, G. Moleküle mit schneller und reversibler Valenzisomerisierung. II: Synthese und Eigenschaften von Brombullvalen und tert-Butyl-bullvalyläther / G. Schröder, R. Merenyi, J. F. M. Oth // *Tetrahedron Lett.* – 1964. – V. 5. – P. 773-777.

54. Meier, B. H. Fluxional behavior in the solid state: bullvalene / B. H. Meier, W. L. Earl // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V. 107. – P. 5553-5555.
55. Morew, P. O. Gas-phase NMR study of the degenerate Cope rearrangement of bullvalene / P. O. Morew, C. Suarez, M. Tafazzoli, N. S. True // *J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96. – P. 10206-10212.
56. Lippert, A. R. Synthesis of phototrappable shape-shifting molecules for adaptive guest binding / A. R. Lippert, A. Naganawa, V. L. Keleshian, J. W. Bode // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 15790-15799.
57. He, M. E pluribus unum: isolation, structure determination, network analysis and DFT studies of a single metastable structure from a shapeshifting mixture of 852 bullvalene structural isomers / M. He, J. W. Bode // *Org. Biomol. Chem.* – 2013. – V. 11. – P. 1306–1317.
58. Evans, D. A. [3,3]Sigmatropic rearrangements of 1,5-diene alkoxides. The powerful accelerating effects of the alkoxide substituent / D. A. Evans, A. M. Golob // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – V. 97. – P. 4765-4766.
59. Evans, D. A. A general approach to the synthesis of 1,6-dicarbonyl substrates. New applications of base-accelerated oxy-Cope rearrangements / D. A. Evans, D. J. Baillargeon, J. V. Nelson // *J. Am. Chem. Soc.* – 1978. – V. 100. – P. 2242-2244.
60. Paquette, L. A. Stereocontrolled construction of complex cyclic ketones via oxy-Cope rearrangement / L. A. Paquette // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1990. – V. 29. – P. 609-626.
61. Schröder, G. Recent chemistry of bullvalene / G. Schröder, J. F. M. Oth // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1967. – V. 6. – P. 414-423.
62. Schröder, G. Nachweis von 3.4-Dehydro-bullvalen. Synthese einiger anellierter Bullvalene / G. Schröder, H. Röttele, R. Merenyi, J. F. M. Oth // *Chem. Ber.* – 1967. – Bd 100. – S. 3527-3537.
63. Oth, J. F. M. NMR-spektroskopisches Verhalten einiger anellierter Bullvalene / J. F. M. Oth, R. Merenyi, H. Röttele, G. Schröder // *Chem. Ber.* – 1967. – Bd 100. – S. 3538-3550.

64. Kekulé, A. Sur la constitution des substances aromatiques / A. Kekulé // Bull. de la Soc. Chim. de Paris. – 1865. – V. 3. – P. 98–110.
65. Rocke, A. J. Hypothesis and experiment in the early development of Kekulé's benzene theory / A. J. Rocke // Annals of Science. – 1985. – V. 42. – P. 355–381.
66. Nye, M. J. From chemical philosophy to theoretical chemistry: dynamics of matter and dynamics of disciplines, 1800-1950 / M. J. Nye. – Berkeley/ Los Angeles/ London: University of California Press, 1994. – 356 p.
67. Diercks, R. Tris(benzocyclobutadieno)benzene, the triangular [4]phenylene with a completely bond-fixed cyclohexatriene ring: cobalt-catalyzed synthesis from hexaethynylbenzene and thermal ring opening to 1,2:5,6:9,10-tribenzo-3,4,7,8,11,12-hexadehydro[12]annulene / R. Diercks, K.P.C. Vollhardt // J. Am. Chem. Soc. – 1986. – V. 108. – P. 3150-3252.
68. Дьяконов, И. А. Алифатические diaзосоединения / И. А. Дьяконов. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1958. – 140 с.
69. Семенов, С. Г. Квантово-химическое исследование электронного строения и спектра поглощения 1,4-бис-диазоциклогексантаetraона / С. Г. Семенов // ЖСХ. – 1984. – Т. 25. – С. 123-125.
70. Ansell, G. B. Studies on complexes—XIV: acceptor properties and structure of 1,4-bisdiazocyclohexanetraone, $C_6N_4O_4$ / G. B. Ansell, P. R. Hammond, S. V. Hering, P. Corradini // Tetrahedron. – 1969. – V. 25. – P. 2549-2553.
71. Джилкрист, Т. Химия гетероциклических соединений / Т. Джилкрист. – М.: Мир, 1996. – 464 с.
72. Nguyen, M. T. Can 1,2,3-oxadiazole be stable? / M. T. Nguyen, A. F. Hegarty, J. Elguero // Angew. Chem., Int. Ed. – 1985. – V. 24. – P. 713-715.
73. Schulz, R. Existence of 1,2,3-benzoxadiazole in the gas phase / R. Schulz, A. Schweig // Angew. Chem., Int. Ed. – 1979. – V. 18. – P. 692-693.
74. Schulz, R. 1,2,3-Benzoxadiazole — detection in an argon matrix and in solution / R. Schulz, A. Schweig // Angew. Chem., Int. Ed. – 1984. – V. 23. – P. 509-511.

75. Семенов, С. Г. Бензо-1,2,3-оксадиазол и 6-диазоциклогекса-2,4-диенон: структура и относительные энергии молекул / С. Г. Семенов, Ю. Ф. Сиголаев // ЖСХ. – 2004. – Т. 45. – С. 1128-1131.
76. Blocher, A. Naphtho[2,3-*d*] [1,2,3]oxadiazole / A. Blocher, K.-P. Zeller // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1991. – V. 30. – P. 1476-1477.
77. Кон, В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности (нобелевские лекции по химии – 1998) / В. Кон // УФН. – 2002. – Т. 172. – С. 336-348.
78. Koch, W. A Chemist's guide to density functional theory, 2nd edition / W. Koch, M. C. Holthausen. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001. – 313 p.
79. Parr, R. G. Density-functional theory of atoms and molecules / R.G. Parr, W. Yang. – Oxford, New York: Oxford University Press, 1989. – 352 p.
80. Dirac, P. A. M. Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom / P. A. M. Dirac // *Proc. Cambridge Philos. Soc.* – 1930. – V. 26. – P. 376-385.
81. Vosko, S. H. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis / S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair // *Can. J. Phys.* – 1980. – V. 58. – P. 1200-1211.
82. Perdew, J. P. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy / J. P. Perdew, Y. Wang // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 45. – P. 13244-13249.
83. Gritsenko, O. V. Exchange and correlation energy in density functional theory: Comparison of accurate density functional theory quantities with traditional Hartree–Fock based ones and generalized gradient approximations for the molecules Li₂, N₂, F₂ / O. V. Gritsenko, P. R. Schipper, E. J. Baerends // *J. Chem. Phys.* – 1997. – V. 107. – P. 5007-5015.
84. Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A. D. Becke // *Phys. Rev. A.* – 1988. – V. 38. – P. 3098-3100.
85. Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – V. 77. – P. 3865-3868.

86. Perdew, J. P. Errata: generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – V. 78. – P. 1396.
87. Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37. – P. 785-789.
88. Colle, R. Approximate calculation of the correlation energy for the closed shells / R. Colle, O. Salvetti // *Theoret. Chim. Acta.* – 1975. – V. 37. – P. 329-334.
89. Tschinke, V. On the shape of spherically averaged Fermi-hole correlation functions in density functional theory. 1. Atomic systems / V. Tschinke, T. Ziegler // *Can. J. Chem.* – 1989. – V. 67. – P. 460-472.
90. Neumann, R. Higher-order gradient corrections for exchange-correlation functionals / R. Neumann, N. C. Handy // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – V. 266. – P. 16-22.
91. Perdew, J. P. Accurate density functional with correct formal properties: a step beyond the generalized gradient approximation / J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V. 82. – P. 2544-2547.
92. Staroverov, V. N. Comparative assessment of a new nonempirical density functional: molecules and hydrogen-bonded complexes / V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 119. – P. 12129-12137.
93. Tao, J. M. Climbing the density functional ladder: nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids / J. M. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 91. – P. 146401(1-6).
94. Kohanoff, J. Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods / J. Kohannoff. – Cambridge: Cambridge University Press, 2006. – 372 p.
95. Sousa, S. F. General performance of density functionals / S. F. Sousa, P. A. Fernandes, M. J. Ramos // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – V. 111. – P. 10439-10452.
96. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – P. 5648-5652.

97. Adamo, C. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model / C. Adamo, V. Barone // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 110. – P. 6158-6170.
98. Zhao, Y. Density functionals with broad applicability in chemistry / Y. Zhao, D. G. Truhlar // *Acc. Chem. Res.* – 2008. – V. 41. – P. 157-167.
99. Zhao, Y. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals / Y. Zhao, D. G. Truhlar // *Theor. Chem. Account.* – 2008. – V. 120. – P. 215–241.
100. Zhao, Y. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions / Y. Zhao, D. G. Truhlar // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 125. – P. 194101(1-18).
101. Moran, D. Popular theoretical methods predict benzene and arenes to be nonplanar / D. Moran, A. C. Simmonett, F. E. Leach III, W. D. Allen, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer III // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 9342-9343.
102. Dunning, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen / T. H. Dunning // *J. Chem. Phys.* – 1989. – V. 90. – P. 1007-1023.
103. Gaussian 03, Revision B.05, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P.

- Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
104. Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
105. Foresman, J. B. Exploring chemistry with electronic structure methods: A guide to using Gaussian, 2nd edition / J. B. Foresman, M. J. Frisch. – Pittsburgh, PA: Gaussian Inc., 1996. – 354 p.
106. Frisch, M. Gaussian 09 user's reference / M. Frisch. – Pittsburgh, PA: Gaussian Inc., 2009. – 402 p.
107. Stephens, P. J. Determination of absolute configuration using optical rotation calculated using density functional theory / P. J. Stephens, F. J. Devlin, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, C. Rosini // *Org. Lett.* – 2002. – V. 4. – P. 4595-4598.
108. Tomasi, J. Molecular interactions in solution: an overview of methods based on continuous distributions of the solvent / J. Tomasi, M. Persico // *Chem. Rev.* – 1994. – V. 94. – P. 2027-2094.
109. Tomasi, J. Quantum mechanical continuum solvation models / J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi // *Chem. Rev.* – 2005. – V. 105. – P. 2999-3093.

110. Non-linear optical properties of matter: from molecules to condensed phases / Ed. M. G. Papadopoulos, A. J. Sadlej, J. Leszczynski. – Netherlands: Springer, 2006. – 676 p.
111. Верещагин, А. Н. Поляризуемость молекул / А. Н. Верещагин. – М.: Наука, 1980. – 177 с.
112. Brotin, T. [*n*]-Polyenovanillins ($n = 1-6$) as new push-pull polyenes for nonlinear optics: synthesis, structural studies, and experimental and theoretical investigation of their spectroscopic properties, electronic structures, and quadratic hyperpolarizabilities / T. Brotin, C. Andraud, I. Ledoux, S. Brasselet, J. Zyss, M. Perrin, A. Thozet, A. Collet // *Chem. Mater.* – 1996. – V. 8. – P. 890-906.
113. Koopmans, T. A. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms / T. A. Koopmans // *Physica* – 1934. – V. 1. – P. 104-113.
114. Davidson, E. R. Koopmans's theorem in the restricted open-shell Hartree-Fock method. II. The second canonical set for orbitals and orbital energies / E. R. Davidson, B. N. Plakhutin // *J. Chem. Phys.* – 2010. – V. 132. – P. 184110(1-14).
115. Chong, D. P. Interpretation of the Kohn-Sham orbital energies as approximate vertical ionization potentials / D. P. Chong, O. V. Gritsenko, E. J. Baerends // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 116. – P. 1760-1772.
116. Semenov, S. G. Theoretical study of electron-donor and spectroscopic properties of substituted phenols in various solvents / S. G. Semenov, N. V. Khodyreva // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. – 1995. – V. 337. – P. 89-97.
117. Семенов, С. Г. Квантово-химическая оценка неспецифического влияния растворителя на электронную структуру и спектры молекул, моделирующих нуклеофильные фрагменты лигнина / С. Г. Семенов, Н. В. Ходырева // *Оптика и спектроскопия* – 1992. – Т. 73. – С. 280-290.
118. Ballard, R. E. He(I) photoelectron studies of liquids and gases / R. E. Ballard, J. Jones, D. Read, A. Inchley, M. Cranmer // *Chem. Phys. Lett.* – 1987. – V. 137. – P. 125-129.
119. Gerhards, M. Structure and vibrations of dihydroxybenzene cations and ionization potentials of dihydroxybenzenes studied by mass analyzed threshold ionization and

- infrared photoinduced Rydberg ionization spectroscopy as well as ab initio theory / M. Gerhards, C. Unterberg, S. Schumm // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 111. – P. 7966-7975.
120. Parr, R. G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity / R. G. Parr, R. G. Pearson // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – V. 105. – P. 7512-7516.
121. Parr R. G. Electrophilicity index / R. G. Parr, L. von Szentpaly, S. B. Liu // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – P. 1922-1924.
122. Chattaraj P. K. Reactivity dynamics in atom–field interactions: a quantum fluid density functional study / P. K. Chattaraj, B. Maiti // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V. 105. – P. 169-183.
123. Lau, Y. K. Gas-phase basicities of N-methyl substituted 1,8-diaminonaphthalenes and related compounds / Y. K. Lau, P. P. S. Saluja, P. Kebarle, R. W. Alder // *J. Am. Chem. Soc.* – 1978. – V. 100. – P. 7328-7333.
124. Lambert, J. B. The degenerate Cope rearrangement of tricyclo[3.3.1.0^{4,6}] nona-2,7-diene-9-one / J. B. Lambert // *Tetrahedron Lett.* – 1963. – V. 4. – P. 1901-1906.
125. Эмсли, Д. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. Т. 1. / Д. Эмсли, Д. Финей, Л. Сатклиф. – М.: Мир, 1968. – 630 с.
126. Böhm, M. C. On the influence of vibrational modes and intramolecular isomerization processes on the NMR parameters of bullvalene: a Feynman path integral – ab initio investigation / M. C. Böhm, R. Ramirez, J. Schulte // *Chem. Phys.* – 2007. – V. 342. – P. 1-15.
127. Oth, J. F. M. Comparison of ¹³C- and ¹H-magnetic resonance spectroscopy as techniques for quantitative investigation of dynamic processes. The Cope rearrangement in bullvalene / J. F. M. Oth, K. Müllen, J.-M. Gilles, G. Schröder // *Helv. Chim. Acta.* – 1974. – V. 57. – P. 1415-1433.
128. Eaton, P. E. Pentaprismane / P. E. Eaton, Y. S. Or, S. J. Branca // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – V. 103. – P. 2134-2136.
129. Biethan, U. Asterane / U. Biethan, U. v. Gizycki, H. Musso // *Tetrahedron Lett.* – 1965. – V. 6. – P. 1477-1482.

130. Vilkov, L. V. Determination of the geometrical structure of free molecules / L. V. Vilkov, V. S. Mastryukov, N. I. Sadova. – M.: Mir Publishers, 1983. – 280 p.
131. Shevchenko, S. M. Photoelectron spectroscopy as a tool of lignin chemistry / S. M. Shevchenko, M. Y. Zarubin, B. Kovač, L. Paša-Tolič, L. Klasinc // *Tappi*. – 1989. – V. 72. – P. 228-230.
132. Балтроп, Дж. Возбужденные состояния в органической химии / Дж. Балтроп, Дж. Койл. – М.: Мир, 1978. – 448 с.
133. Rajendiran, N. Intramolecular charge transfer effects on 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde / N. Rajendiran, T. Balasubramanian // *Spectrochim. Acta, A*. – 2008. – V. 69. – P. 822-829.
134. Семенов, С. Г. Квантовохимическое исследование молекулярных форм ванилина / С. Г. Семенов, М. В. Макарова // *ЖОХ*. – 2010. – Т. 80. – С. 1487-1493.
135. Семенов, С. Г. Квантовохимический расчет электрооптических свойств таутомеров ванилина / С. Г. Семенов, М. В. Макарова // *ЖОХ*. – 2012. – Т. 82. – С. 443-446.
136. Reetz, M. T. Proton-transfer-dependent reversible phase changes in the 4,4'-bipyridinium salt of squaric acid / M. T. Reetz, S. Höger, K. Harms // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1994. – V. 33. – P. 181-183.
137. Плесков, Ю.В. Фотоэмиссионный метод в исследовании поведения сольватированных электронов и нестабильных частиц/ Ю.В. Плесков, З.А. Ротенберг // *Химия высоких энергий*. – 1974. – Т. 8. – С. 99-117.
138. Семенов, С. Г. Теоретический анализ внутреннего вращения гидроксильной группы в молекуле 10-гидрокси-9(10H)-антрацена / С. Г. Семенов, С. М. Шевченко // *ЖОрХ*. – 1984. – Т. 20. – С. 785-790.
139. Bredereck, K. Die reversible tautomerisierung von 9,10-anthrahydrochinonen / K. Bredereck, E. F. Sommermann // *Tetrahedron Lett.* – 1966. – V. 7. – P. 5009-5014.
140. Carlson, S. A. Photoinduced luminescence of 9,10-anthraquinone. Primary photolysis of 9,10-dihydroxyanthracene / S. A. Carlson, D. M. Hercules // *Anal. Chem.* – 1973. – V. 45. P. 1794-1799.

141. Shevchenko, S. M. Preferred orientation of hydroxyl 10-oxyanthron groups / S. M. Shevchenko, V. A. Gindin // *Zh. Org. khim.* – 1982. – V. 18. – P. 2216-2217.
142. Takatsuka, K. Distribution of odd electrons in ground-state molecules / K. Takatsuka, T. Fueno, K. Yamaguchi // *Theor. Chim. Acta.* – 1978. – V. 48. – P. 175-183.
143. Reed, A. E. Natural population analysis / A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold // *J. Chem. Phys.* – 1985. – V. 83. – P. 735-746.
144. Glendening, E. D. NBO. Ver. 3.1. / E. D. Glendening, A. E. Reed, F. Weinhold.
145. Семенов, С. Г. Квантовохимическое исследование таутомеров восстановленных форм антрахинона / С. Г. Семенов, М. В. Макарова // *ЖОХ.* – 2014. – Т. 84. – С. 750-754.
146. NIST Chemistry Webbook, <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
147. Смит, В. Органический синтез. Наука и искусство / В. Смит, А. Бочков, Р. Кейпл. – М.: Мир, 2001. – 573 с.
148. Семенов, С. Г. Таутомеры 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталина и родственные борсодержащие соединения: квантовохимическое исследование / С. Г. Семенов, М. В. Макарова // *ЖОХ.* – 2012. – Т. 82. – С. 820-827.
149. Bullen, G. J. Crystallographic studies of the boron–nitrogen bond in aminoboranes. Part II. Crystal structure of (dimethylamino)dimethylborane at -95°C / G. J. Bullen, N. H. Clark // *J. Chem. Soc. (A).* – 1970. – V. 49. – P. 992-996.
150. Mislow, K. Absolute configuration and optical rotatory dispersion of conjugated and homoconjugated systems / K. Mislow // *Annals N. Y. Acad. Sci.* – 1962. – V. 93. – P. 459-484.
151. Newman, M. S. The synthesis and resolution of hexahelicene / M. S. Newman, D. Lednicer // *J. Am. Chem. Soc.* – 1956. – V. 78. – P. 4765-4770.
152. Siegwath, J. Chiral crystallization: freezing a rapid Cope rearrangement in the solid state / J. Siegwath, J. Bornhöft, C. Nathär, R. Herges // *Org. Lett.* – 2009. – V. 11. – P. 3450-3452.
153. Илиел, Э. Основы органической стереохимии / Э. Илиел, С. Вайлен, М. Дойл. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 703 с.

154. Doering, W. v. E. A rapidly reversible degenerate Cope rearrangement: bicyclo[5.1.0]octa-2,5-diene / W. v. E. Doering, W. R. Roth // *Tetrahedron*. – 1963. – V. 19. – P. 715-737.
155. Doering, W. v. E. A rational synthesis of bullvalene, barbaralone and derivatives: bullvalone / W. v. E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones Jr., G. Klumpp, R. M. Rubin, M. Saunders // *Tetrahedron*. – 1967. – V. 23. – P. 3943-3963.
156. Anet, F. A. L. Temperature-dependent nuclear magnetic resonance spectrum of octamethylsemibullvalene / F. A. L. Anet, G. Schenck // *Tetrahedron Lett.* – 1970. – V. 11. – P. 4237-4240.
157. Johnson, S. M. Crystal structure of bullvalene at 25 degree / S. M. Johnson, J. S. McKechnie, B. T.-S. Lin, I. C. Paul // *J. Am. Chem. Soc.* – 1967. – V. 89. – P. 7123-7123.
158. Калниньш, К. К. Квазивырожденные низшие синглетные и триплетные возбужденные состояния олефинов / К. К. Калниньш, С. Г. Семенов, Е. Ф. Панарин // *Докл. РАН*. – 2003. – Т. 390. – С. 350-354.
159. Семенов, С. Г. Квантовохимическое исследование таутомерии бульвалена, бульваленола и соответствующего кетона / С. Г. Семенов, М. В. Макарова // *ЖОХ*. – 2012. – Т. 82. – С. 1490-1492.
160. Staroverov, V. N. Diradical character of the Cope rearrangement transition state / V. N. Staroverov, E. R. Davidson // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 186-187.
161. Staroverov, V. N. The Cope rearrangement in theoretical retrospect / V. N. Staroverov, E. R. Davidson // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. – 2001. – V. 573. – P. 81-89.
162. Семенов, С. Г. Квантово-химическое исследование продуктов и гипотетических интермедиатов дегидробромирования бромбульвалена в фуране / С. Г. Семенов, М. В. Макарова // *ЖОрХ*. – 2014. – Т. 50. – С. 1021-1023.
163. Семенов, С. Г. Квантовохимическое исследование полициклических производных циклогекса-1,3,5-триена / С. Г. Семенов, М. В. Макарова // *ЖОХ*. – 2013. – Т. 83. – С. 695-696.

164. Chai, J.-D. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections / J.-D. Chai, M. Head-Gordon // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – V. 10. – P. 6615-6620.
165. Семенов, С. Г. 1,2,3-Оксадиазольные циклы в ароматических соединениях: квантовохимическое исследование / С. Г. Семенов, М. В. Макарова // *ЖОХ.* – 2011. – Т. 81. – С. 1208-1210.
166. Schröder, G. Molecules undergoing fast, reversible valence-bond isomerization. (Molecules with fluctuating bonds / G. Schröder, J. F. M. Oth, R. Merenyi // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1965. – V. 4. – P. 752-761.
167. Schaller, R. J. Beltlike macrocycles with four and eight (cyclopentadienyl)(cyclobutadienyl)cobalt building blocks, formed by stepwise oligomerization of 1,6-cyclodecadiyne units / R. J. Schaller, R. Gleiter, J. Hofmann, F. Rominger // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2002. – V. 41. – P. 1181-1183.
168. Семенов, С. Г. Квантовохимическое исследование α -диазо-карбонильных производных бульвалена и родственных гетероциклических соединений / С. Г. Семенов, М. В. Макарова // *ЖОрХ.* – 2014. – Т. 50. – С. 450-452.
169. Jones, P. G. 2,4,6-Tris(diazo)cyclohexane-1,3,5-trione / P. G. Jones, B. Ahrens, T. Höpfner, H. Hopf // *Acta Cryst. (C).* – 1997. – V. 53. N 6. – P. 783-786.
170. Ansell, G. B. Crystal structure of 3,6-bisdiazocyclohexanetraone, $C_6N_4O_4$ / G. B. Ansell // *J. Chem. Soc. (B).* – 1969. – N 6. – P. 729-732.
171. Николаев, В. А. Химия диазокарбонильных соединений: XXV. Сравнительная фотохимия diaзосоединений и s-илидов ряда 1,3-диоксан-4,6-диона / В. А. Николаев, В. В. Шевченко, M. S. Platz, Н. Н. Химич // *ЖОрХ.* – 2006. – Т. 42. – С. 840-851.
172. Шевченко, В. В. Химия диазокарбонильных соединений: XXVI. Термические и фотохимические реакции диазиринов, производных 1,3-диоксан-4,6-диона / В. В. Шевченко, Н. Н. Химич, M. S. Platz, В. А. Николаев // *ЖОрХ.* – 2006. – Т. 42. – С. 1232-1238.

173. Kirkwood, J.G. Theory of solutions of molecules containing widely separated charges with special application to zwitterions / J.G. Kirkwood // J. Chem. Phys. – 1934. – V. 2. – P. 351-361.
174. Born, M. Volumen und hydrationswärme der ionen / M. Born // Z. Phys. – 1920. – Bd 1. – S. 45-48.
175. Dinur, U. Determination of atomic point charges and point dipoles from the Cartesian derivatives of the molecular dipole moment and second moments, and from energy second derivatives of planar dimers. I. Theory / U. Dinur, A.T. Hagler // J. Chem. Phys. – 1989. – V. 91. – P. 2949-2958.
176. Dinur, U. On the interpretation of infrared intensities in planar molecular systems / U. Dinur // Chem. Phys. Lett. – 1990. – V. 166. – P. 211-216.
177. Семенов, С. Г. 1,4-бис-Диазоциклогексан-тетраон и 1,3,5-трис-диазоциклогексантрион: структура, атомные заряды и дипольные моменты химических связей / С. Г. Семенов, Н. Н. Мишина // ЖСХ. – 2002. – Т. 43. – С. 929-931.
178. Бейдер, Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория / Р. Бейдер. – М.: Мир, 2001. – 532 с.
179. Glaser, R. Benzenediazonium ion. Generality, consistency, and preferability of the electron density based dative bonding model / R. Glaser, C. J. Horan // J. Org. Chem. – 1995. – V. 60. N 23. – P. 7519-7528.
180. Семенов, С. Г. Квадрупольная поляризация молекул диазокарбонильных соединений растворителем: квантовохимическое исследование / С. Г. Семенов, М. В. Макарова // ЖОХ. – 2011. Т. 81. – С. 1465-1472.