

УДК 539.194

О ВЛИЯНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА БАРЬЕРЫ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В ПАРА-ЗАМЕЩЁННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛА

Шейх-Заде М. И., Абхаирова С. В.

*ГБОУВО РК «Крымский инженерно-педагогический университет имени Февзи Якубова»,
Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: sysana70@gmail.com*

Рассчитаны приведённые моменты инерции фенола и его двенадцати пара-замещённых производных. Из решения уравнения Матье с использованием значений частот $\tau(OH)$ торсионных переходов $0 \rightarrow 1$ рассчитаны потенциальная функция внутреннего вращения $V(\alpha) = V_2 \cdot (1 - \cos 2\alpha) / 2$ и значения энергии торсионных уровней E_0, E_1 молекул указанных фенолов. Рассмотрено влияние электронных эффектов заместителей на величину барьера внутреннего вращения в этих молекулах.

Ключевые слова: фенолы, внутреннее вращение, потенциальная функция, заместители, электронные эффекты.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что физические и химические свойства любой молекулы зависят от природы составляющих её атомов и их взаимного расположения. Изменение взаимного расположения атомов в молекуле будет приводить к изменению указанных выше свойств. Частным случаем изменения взаимного расположения атомов в молекуле является поворот одной части молекулы относительно другой части молекулы вокруг химической связи между ними. Такое движение называют внутренним вращением в молекуле (в отличие от вращения молекулы как целого). Внутреннее вращение в большинстве случаев сопровождается изменением потенциальной энергии молекулы. Это означает, что внутреннее вращение не является свободным. В таком случае говорят о заторможенном внутреннем вращении.

При изучении внутреннего вращения одну часть молекулы рассматривают как волчок, а другую – как остов (в молекулах, имеющих один волчок). Так как внутреннее вращение представляет собой относительный поворот волчка и остова, то нет разницы, какую часть молекулы рассматривать как волчок, а какую – как остов. Обычно в качестве волчка выбирают более лёгкую часть, а в качестве остова – более тяжёлую часть молекулы. Зависимость потенциальной энергии молекулы от угла α поворота волчка относительно остова можно описать некоторой функцией $V(\alpha)$, которую обычно называют потенциальной функцией внутреннего вращения (ПФВВ).

Если в молекуле какой-либо атом заменить на другие атомы или атомные группировки, то физические и химические свойства молекул будут изменяться. Это можно показать, например, на изменении значений констант кислотности K_a фенола и его *пара*-замещённых производных. Для $X = \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{H}, \text{OH}, \text{F}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{NO}_2$ значения K_a равны $0,62 \cdot 10^{-10}; 0,72 \cdot 10^{-10}; 1,05 \cdot 10^{-10}; 1,10 \cdot 10^{-10}; 1,12 \cdot 10^{-10}; 2,82 \cdot 10^{-10}; 4,17 \cdot 10^{-10}; 4,37 \cdot 10^{-10}; 4,90 \cdot 10^{-10}; 110 \cdot 10^{-10}; 710 \cdot 10^{-10}$ соответственно. Значение K_a для $X = \text{OH}$ взято из [1], для остальных X – из [2]. Можно предположить, что параметры ПФВВ в 4- X -фенолах также будут изменяться в зависимости от свойств заместителя X . Эти изменения можно попытаться объяснить, сопоставляя их с какой-либо физической величиной, характеризующей количественно свойства заместителей. В качестве такой количественной характеристики можно выбрать, например, σ -константы заместителей.

Целью данной работы являлась оценка влияния электронных эффектов заместителей на ПФВВ и на значения энергии торсионных уровней E_0, E_1 в молекулах фенола и его 4- X -замещённых, где $X = \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CF}_3, \text{CN}, \text{NO}_2$.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Приведённые моменты инерции I_{np} указанных выше молекул были рассчитаны по формулам, приведённым в [3] с использованием геометрических параметров молекул фенола, полученных в [4] микроволновым методом. Расстояния $\text{C}_4\text{-X}$ и геометрии заместителей были приняты:

- для $X = \text{OH}, \text{C}_6\text{H}_5$, как в феноле [4];
- для $X = \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CF}_3, \text{CN}$ как в метаноле, толуоле, моногалогензамещённых бензола, трифторметане, ацетонитриле соответственно [5];
- для $X = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ расстояние $\text{C}_4\text{-C}$ как в толуоле, углы $\angle \text{CCC}, \angle \text{HCH}$ –

тетраэдрические ($109,47^\circ$), расстояния C-H как в метаноле [5];

- для $X = \text{NO}_2$ как в нитробензоле [6].

Необходимые для расчётов ПФВВ значения частот $\tau(\text{OH})$ торсионных переходов $0 \rightarrow 1$ были взяты из работы [7], в которой эти данные были получены методом ИК-спектроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для расчета ПФВВ в рассматриваемых молекулах были сделаны следующие допущения: 1 – использовалась модель полужёсткой молекулы, когда жёсткий волчок совершает внутренне вращение относительно жёсткого остова; 2 – значение вращательной постоянной $F = h^2 / (8\pi^2 \cdot I_{np})$ предполагается не зависящим от угла внутреннего вращения α и от торсионного квантового числа ν . При этих

допущениях ПФВВ будет только функцией угла α и одномерное уравнение Шредингера для внутреннего вращения имеет вид:

$$F \cdot \frac{d^2\psi(\alpha)}{d\alpha^2} + [E - V(\alpha)] \cdot \psi(\alpha) = 0, \quad (1)$$

где E – энергия торсионных колебаний.

Если потребовать, чтобы выполнялось условие $V(0)=0$ и учесть, что остов (бензольное кольцо) обладает осью симметрии второго порядка C_2 , то $V(\alpha)$ можно представить в виде:

$$V(\alpha) = V_2 \cdot (1 - \cos 2\alpha) / 2, \quad (2)$$

Для молекул с относительно высоким двукратным барьером, ПФВВ (2) удовлетворительно описывает зависимость $V(\alpha)$ от α [8, 9]. Подставкой $2x=2\alpha+\pi$, $b=E/F$, $s=V_2/F$ уравнение (1) с ПФВВ (2) можно привести к уравнению Матье:

$$\frac{d^2 y(x)}{dx^2} + (b - s \cdot \cos^2 x) \cdot y(x) = 0, \quad (3)$$

решения которого известны и табулированы [10]. Используя значения частоты $\tau(OH)$ торсионного перехода $0 \rightarrow 1$ из [7] и таблицы [10] собственных значений уравнения Матье, были рассчитаны значения параметра V_2 ПФВВ для рассматриваемых молекул, которые приведены в табл. 1.

Таблица 1

Рассчитанные (F , V_2 , E_0 , E_1 , ΔV_2) и литературные ($\Sigma\sigma$) данные для пара-замещённых производных фенола

№ п/п	X	F, см ⁻¹	V ₂ , см ⁻¹	E ₀ , см ⁻¹	E ₁ , см ⁻¹	ΔV ₂ , см ⁻¹	Σσ
1	-OH	22,53 ₃	937	139	405	-304	-0,92
2	-OCH ₃	22,50 ₁	958	141	410	-283	-0,80
3	-F	22,53 ₅	1029	146	426	-212	-0,07
4	-CH ₃	22,52 ₈	1154	155	453	-87	-0,32
5	-C(CH ₃) ₃	22,43 ₆	1179	157	458	-62	-0,22
6	-Br	22,53 ₅	1189	158	461	-52	+0,15
7	-Cl	22,53 ₅	1189	158	461	-52	+0,12
8	-C ₆ H ₅	22,43 ₉	1245	161	471	+4	-0,19
9	-H	22,53 ₅	1241	161	471	0	0
10	-I	22,53 ₅	1263	163	476	+22	+0,14
11	-CF ₃	22,43 ₉	1429	173	507	+188	+0,78
12	-CN	22,53 ₅	1496	178	521	+255	+1,03
13	-NO ₂	22,47 ₈	1557	181	531	+316	+1,26

В литературе, например [8, 9], барьером внутреннего вращения (БВВ) называют энергетическую разность между максимумом и соседним минимумом ПФВВ, поэтому параметр V_2 ПФВВ в данном случае можно рассматривать как величину БВВ.

В табл. 1 приведены также рассчитанные значения вращательной постоянной F . Как видно из этих данных, значения F (следовательно и I_{np}) малочувствительны к наличию заместителя в *para*-положении.

Для ПФВВ с двукратным БВВ решение уравнения (3) даёт для каждого торсионного числа ν два подуровня в соответствии со свойствами чётности функций Матье для этих подуровней. Расчёт расщепления ΔE_0 уровня E_0 и ΔE_1 уровня E_1 показал, что, например, для фенола $\Delta E_0 \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, $\Delta E_1 \approx 0,1 \text{ см}^{-1}$. Для изученных *para*-замещённых фенолов значения ΔE_0 и ΔE_1 имеют такой же порядок величин. Поэтому расщепление торсионных уровней E_0 и E_1 не учитывалось и в табл. 1 приведены величины E_0 и E_1 , округлённые до ближайших целых значений.

В табл. 1 приведены также значения $\Delta V_2 = V_{2X} - V_{2H}$ изменения высоты БВВ в 4-Х-фенолах по сравнению с высотой БВВ в феноле. Изменение высоты БВВ в 4-Х-фенолах можно объяснить влиянием электронных эффектов заместителей на перераспределение электронной плотности связи С-О, вокруг которой происходит внутреннее вращение, как результат изменения степени перекрывания π -электронного облака бензольного кольца с p -электронным облаком неподелённой электронной пары атома кислорода ОН-группы. В результате изменяется степень частично двойного характера связи С-О в 4-Х-фенолах и, как следствие, изменяется высота БВВ. Подтверждением сказанного может служить работа [11], в которой методом МО ЛКАО был проведён расчёт изменения распределения электронной плотности связи С-О $\Delta\pi_{C-O} = \pi_{C-O}(X) - \pi_{C-O}(H)$ (здесь сохранены обозначения, использованные в [11]) в некоторых 4-Х-фенолах по сравнению с фенолом. На рис. 1 показана зависимость значений ΔV_2 , полученных в настоящей работе, от значений $\Delta\pi_{C-O}$, полученных в [11].

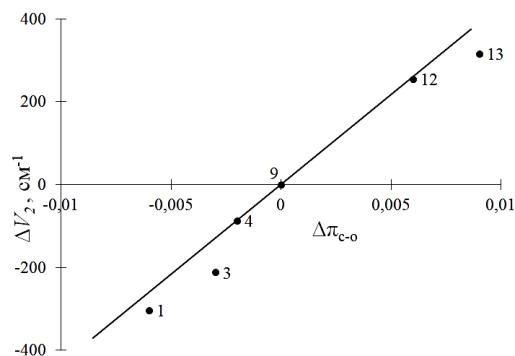


Рис. 1. Зависимость ΔV_2 от $\Delta\pi_{C-O}$. Числа около точек соответствуют номеру заместителя в табл. 1.

Аппроксимирующая функция, полученная методом наименьших квадратов (МНК), имеет вид $\Delta V_2 (\text{см}^{-1}) = 42217 \cdot \Delta\pi_{C-O}$, коэффициент детерминации $R^2=0,9437$. Из рис.1 видно, что имеется умеренно удовлетворительная зависимость между изменением распределения электронной плотности связи С-О и изменением высоты БВВ в 4-Х-фенолах.

Изменение распределения электронной плотности связи С-О и, как следствие этого, изменение БВВ можно оценить и с помощью σ -констант заместителей. Это следует как из принятых в органической химии представлений об электронных эффектах заместителей, так и из рис. 2, на котором представлена зависимость значений $\Delta\pi_{c-o}$ от алгебраической суммы $\sigma_F^o + \sigma_R = \Sigma\sigma$, где σ_F^o – «нулевая» константа, характеризующая индуктивное влияние фенильного радикала, имеющего соответствующий заместитель в пара-положении, σ_R – константа, характеризующая эффект сопряжения.

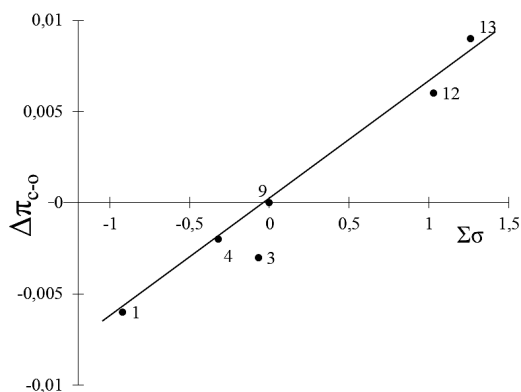


Рис. 2. Зависимость $\Delta\pi_{c-o}$ от $\Sigma\sigma$. Числа около точек соответствуют номеру заместителя в табл. 1.

Рассмотрение зависимости $\Delta\pi_{c-o}$ от алгебраической суммы $\sigma_F^o + \sigma_R$ означает, что используется аддитивная схема влияния индукционного эффекта и эффекта сопряжения на изменение высоты БВВ. Значения σ_F^o , σ_R взяты из [12]. Аппроксимирующая функция построена без учёта точки 3 и имеет вид $\Delta\pi_{c-o} = 6,52 \cdot 10^{-3} \cdot \Sigma\sigma$, коэффициент детерминации $R^2 = 0,9999$. Из рис. 2 можно видеть, что имеется удовлетворительная зависимость между $\Delta\pi_{c-o}$ и $\Sigma\sigma$. Это доказывает, что предположение о возможности использования σ -констант заместителей для оценки высоты БВВ в 4-Х-фенолах является правильной.

На рис. 3 приведена зависимость значений ΔV_2 от $\Sigma\sigma$.

Аппроксимирующая функция построена без учёта точки 3 и имеет вид $\Delta V_2 (\text{см}^{-1}) = 251 \cdot \Sigma\sigma$, коэффициент детерминации $R^2 = 0,9576$.

Из рисунков 2 и 3 видно, что точка 3, соответствующая X=F, заметно отклонена от линии регрессии на этих рисунках, а на рис. 1 отклонение точки 3 от линии регрессии не столь значительное. Если принять во внимание, что при построении рис.1 не используются σ -константы, а при построении рисунков 2 и 3 значения σ -констант используются непосредственно, то можно предположить, что заметное отклонение точки 3 на рисунках 2 и 3 от линий регрессии, возможно, обусловлены погрешностями в значениях σ_F^o , σ_R для X=F. Попытки объяснить столь заметное

отклонение точки 3 исходя из различных иных предположений не привели к разумной интерпретации и этот вопрос остаётся открытым.

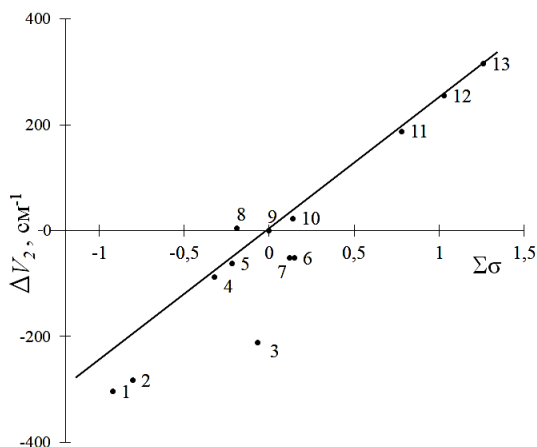


Рис 3. Зависимость ΔV_2 от $\Sigma\sigma$. Числа около точек соответствуют номеру заместителя в табл. 1.

Если отвлечься от точки 3, то из рис. 3 можно видеть, что имеется в достаточной мере удовлетворительная зависимость изменения БВВ в 4-Х-фенолах от аддитивного влияния электронных эффектов заместителей. При этом, как видно из рис. 3 и табл.1, заместитель, обладающий одновременно положительным индукционным эффектом (+I) и положительным эффектом сопряжения (+M), заметно понижает величину БВВ, а заместитель, обладающий одновременно -I и -M – эффектами, заметно повышает величину БВВ. Если у заместителя I- и M-эффекты имеют противоположные знаки, то влияние заместителя на изменение высоты БВВ имеет меньшую величину. Полученные результаты находятся в согласии с принятыми в органической химии представлениями о влиянии электронных эффектов заместителей на свойства молекул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Рассчитаны приведённые моменты инерции, ПФВВ, значения торсионных уровней энергии E_0 , E_1 молекул фенола и двенадцати его *para*-замещённых производных.
2. Показано наличие зависимости между высотой БВВ и электронными эффектами заместителей в изученных *para*-замещённых производных фенола.

Список литературы

1. Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – Л.: Химия, 1977. – С. 221.
2. Альберт А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сергент. – Л.: Химия, 1964. – 180 с.

3. Марголин Л. Н. Вычисление приведённых моментов инерции для внутреннего вращения в симметричных молекулах / Л. Н. Марголин, Ю. А. Пентин, В. И. Тюлин // Опт. и спектр. – 1973. – Т.35, №5. – С. 824–827.
4. Larsen N. W. Microwave spectra of the six mono-¹³C-substituted phenols and of some monodeuterated species of phenol. Complete substitution structure and absolute dipole moment / N. W. Larsen // J. Mol. Struct. – 1979. – Vol. 51, №2. – P. 175–190.
5. Свердлов Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М.: Наука, 1970. – 560 с.
6. Вилков Л. В. Определение геометрического строения свободных молекул / Л. В. Вилков, В. С. Мاستрюков, Н. И. Садова. – Л.: Химия, 1978. – 224 с.
7. Fateley W. G. Phenolic-OH torsional frequency as a probe for studying π -electron distortions in aromatic systems / W. G. Fateley, G. L. Carlson, F. F. Bentley // J. Phys. Chem. – 1975. – Vol. 79, №3. – P. 199–204.
8. Финч А. Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии / А. Финч, П. Гейтс, К. Редклиф [и др.]. – М.: Мир, 1973. – 284 с.
9. Внутреннее вращение молекул / Под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса. – М.: Мир, 1977. – 510 с.
10. Таблицы для вычисления функций Матъе. – М.: ВЦ АН СССР, 1967. – С. 1–38.
11. Radom L. Torsional barriers in *para*-substituted phenols from *ab initio* molecular orbital theory and far infrared spectroscopy / L. Radom, W. J. Hehre, J. A. Pople [et al.]. // J. Chem. Soc. Chem. Comm. – 1972. – № 6. – P. 308–309.
12. Пальм В. А. Введение в теоретическую органическую химию / В. А. Пальм. – М.: Химия, 1974. – 446 с.

ABOUT INFLUENCE OF SUBSTITUENTS ELECTRONIC EFFECTS ON THE BARRIER OF INTERNAL ROTATION IN *para*-SUBSTITUTED PHENOLS

Sheikh-Zade M.-I., Abkhairova S. V.

*Fevzi Yakubov Crimean Engineering and Pedagogical University, Simferopol, Crimea,
Russia Federation
E-mail: sysana70@gmail.com*

Using the geometrical data of phenol and twelve *para*-substituted phenol molecules, the reduced moment of inertia of this molecules relative the axis of internal rotation is calculated. In solving the problem of internal rotation in phenol and *para*-substituted phenols, the following assumption were made: 1- a semi-rigid molecule model was used, when a rigid top performs a retarded internal rotation relative to a rigid framework; 2- the value of the rotational constant $F=h^2/(8\pi^2 \cdot I_r)$ does not depend on the angle of the internal rotation α and on the torsional quantum number ν ; 3- torsional vibrations do not interact with other vibrations of the molecule. With these assumptions and using experimental data of frequency of the torsional transition $0 \rightarrow 1$, the potential function of the internal rotation $V(\alpha)=V_2 \cdot (1-\cos 2\alpha)/2$ for phenol and twelve *para*-substituted phenols and the values of the torsional energy levels E_0 and E_1 were calculated from solving the Mathieu equation. Value of the height of the barrier of internal rotation in this molecules where obtained.

This results shows, when substituted X is a electron donor the double bond character in the C-O bond decreases and the value of the barrier of internal rotation decreases. When

X is an electron acceptor the double character in the C–O bond increases and the value of the barrier of internal rotation also increases.

Keywords: phenol, substituents, electronic effects, potential function, barrier of internal rotation.

References

1. Rabinovich V. A., Xavin Z. Ya. *Brief chemical handbook*, 221 p. (Chemistry, Leningrad, 1977). (in Russ.).
2. Albert A., Serjeant E. P. *Ionization constants of acids and bases*, 180 p. (Chemistry, Leningrad, 1964). (in Russ.).
3. Margolin L. N., Pentin Yu. F., Tyulin V. I. Calculation of reduced moments of inertia for internal rotation in symmetric molecules, *Opt. and Spectr.*, **35** (5), 824 (1973). (in Russ.).
4. Larsen N. W. Microwave spectra of the six mono-¹³C-substituted phenols and of some monodeuterated species of phenol. Complete substitution structure and absolute dipole moment, *J. Mol. Struct.*, **51** (2), 175 (1979).
5. Sverdlov L. M., Kovner M. A., Krajinov E. P. *Vibrational spectra of polyatomic molecules*, 560 p. (Nauka, Moscow, 1970). (in Russ.).
6. Vilcov L. V., Mastryukov V. S., Sadova N. I. *Determine of geometrical structure free molecules*, 224 p. (Chemistry, Leningrad, 1978). (in Russ.).
7. Fateley W. G., Carlson G. L., Bentley F. F. Phenolic-OH torsional frequency as a probe for studying π -electron distortions in aromatic systems, *J. Phys. Chem.*, **79** (3), 199 (1975).
8. Finch A., Gates P. N., Radcliffe K., Dickson F. N., Bentley F. F. *Chemical applications of far infrared spectroscopy*, 284 p. (Mir, Moscow, 1973). (in Russ.).
9. *Tables relating to Mathieu functions*, 38 p. (CC AS USSR, Moscow, 1967). (in Russ.).
10. Radom L., Hehre W. J., Pople J. A. Torsional barriers in *para*-substituted phenols from *ab initio* molecular orbital theory and far infrared spectroscopy, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (6), 308 (1972).
11. Pal'm V. A. *Introduction in theoretical organic chemistry*, 446 p. (Chemistry, Moscow, 1974). (in Russ.).