

Силовые поля молекул в перегруппировке Кляйзена аллилфенилового эфира в координатах $X\delta^\circ$

© Хисматуллин Арсен Альбертович, Белик*⁺ Александр Васильевич

Кафедра химической технологии и вычислительной химии. Челябинский государственный университет. ул. Бр. Кашириных, 129. г. Челябинск, 454001. Россия.
Тел.: +7 (351) 799-70-66. E-mail: belik@csu.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: перегруппировка Кляйзена, аллилфениловый эфир, *о*-аллилфенол, обобщенные силовые коэффициенты, координаты $X\delta^\circ$, расчеты DFT, колебательный спектр.

Аннотация

Силовые поля молекул, представляющие собой набор силовых коэффициентов, играют определяющую роль в теоретической интерпретации их колебательных спектров, как это показано, например, в работах Маянца Л.С., Волькенштейна М.В., Грибова Л.А., Ельяшевича М.А., Степанова Б.И., Коптева Г.С., Пентина Ю.А. и др. Чтобы сохранить «химическую наглядность» получаемого результата, Л.С. Маянцем и Г.Б. Шалтупером были предложены координаты $X\delta^\circ$. Эти внутренние координаты позволяют корректно решить спектральную задачу практически для любых молекулярных систем. Для этого нужно определить линейно независимый набор «векторов связей». Такие векторы удобно совместить с имеющимися в молекуле химическими связями.

В качестве объектов исследования были выбраны молекулы аллилфенилового эфира и *орто*-аллилфенола, участвующих в перегруппировке Кляйзена. Квантово-химические расчеты выполнены в рамках метода функционала плотности (DFT) в валентно-расщепленном базисе с корреляционным функционалом Ли, Янга и Парра, представленного известным акронимом B3LYP 6-311++G (3df, 3pd). Вычисленная матрица силовых коэффициентов в декартовой системе координат, представляющая собой набор вторых производных по соответствующим координатам атомов (x, y, z), была переведена в координаты $X\delta^\circ$. Данные координаты представляют каждый вектор связи в своей собственной системе координат. Сумма диагональных элементов каждой из таких субматриц (3x3) позволяет получить, так называемый обобщенный силовой коэффициент связи.

В работе в рамках подхода B3LYP/6-311++G (3df, 3pd) были определены силовые коэффициенты связей молекулы аллилфенилового эфира. Так для связей C_6-O и C_6-C_5 их значения оценены в 8.2531 и 18.8866 mdyN/Å, соответственно. Для связи $C_9=C_{10}$ такая величина получена равной 11.6287 mdyN/Å. Если оценить суммарную величину обобщенных коэффициентов связей, то получим 190.3597 mdyN/Å. Для молекулы *орто*-аллилфенола результаты показали, что обобщенные силовые коэффициенты связей C_7-O и C_3-C_7 равны, соответственно, 8.1212 и 19.1508 mdyN/Å. Для связи $C_9=C_{10}$ такая величина равна 11.5412 mdyN/Å. Суммарное значение обобщенных силовых коэффициентов в молекуле оценено в 192.4359 mdyN/Å.

Самая интенсивная полоса для молекулы аллилфенилового эфира имеет значение 1263 cm^{-1} и соответствует сильным валентным колебаниям связи $C_{(цикла)} \rightarrow O$.

Для *орто*-аллилфенола самая интенсивная полоса имеет значение 1277 cm^{-1} и также соответствует сильным валентным колебаниям связи $C_{(цикла)} \rightarrow O$.

Выходные данные для цитирования русскоязычной версии статьи:

Хисматуллин А.А., Белик А.В. Силовые поля молекул в перегруппировке Кляйзена аллилфенилового эфира в координатах $X\delta^\circ$. *Бутлеровские сообщения*. 2022. Т.71. №7. С.61-68. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-71-7-61

или

Arsen A. Khismatullin, Alexander V. Belik Force fields of molecules in the Claisen rearrangement of allylphenyl ether in coordinates $X\delta^\circ$. *Butlerov Communications*. 2022. Vol.71. No.7. P.61-68. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-71-7-61 (Russian)