

Т. Н. ПЛИЕВ, О. Н. КАРПОВ, Н. И. ШИШКИНА, А. И. ЛЕВЧЕНКО

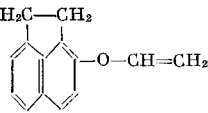
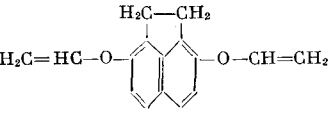
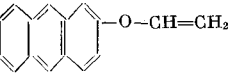
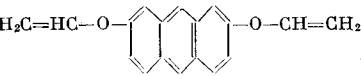
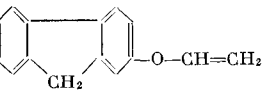
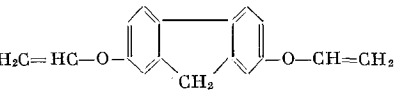
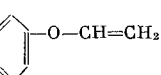
КОНФОРМАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ МОЛЕКУЛ ВИНИЛАРИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ РАДИКАЛАМИ

(Представлено академиком А. И. Несмеяновым 20 VI 1972)

Винилариловые эфиры с полициклическими ароматическими радикалами составляют новый класс реакционноспособных мономеров, способных к реакциям полимеризации по ионному и радикальному механизмам⁽¹⁾. При этом образуются полимеры с ценными физико-химическими свойствами. Так как в ряду винилалкиловых эфиров и некоторых моноциклических винилариловых эфиров⁽²⁻⁹⁾ был найден конформационный эффект, представляло интерес исследовать возможности существования винилариловых эфиров с конденсированными полициклическими радикалами в виде раз-

Т а б л и ц а 4

Колебательные частоты винилокси группы (см^{-1}) в и.к. спектрах винилариловых эфиров с полициклическими ароматическими радикалами

№№ п.п.	Винилариловый эфир	$\delta_{\perp} (=CH_2)$	$\delta_{\perp} (=CH)$	$\nu (C=C)$
1		820 сл. 840 с.	— 972 ср.	1620 ср. 1645 ср.
2		820 ср. 840 с.	950 о. сл. 972 ср.	1620 п. 1645 ср.
3		820 п. 837 с.	940 п. 970 с.	1620 сл. 1640 ср.
4		820 сл. 837 с.	945 п. 970 с.	1620 сл. 1640 ср.
5		820 п. 837 с.	960 п. 972 с.	1620 п. 1640 ср.
6		820 п. 837 с.	960 п. 972 с.	1620 п. 1640 ср.
7		— 860 ср.	960 п. 970 с.	1636 п. 1650 с.

Примечание. $\delta_{\perp} (=CH_2)$ и $\delta_{\perp} (=CH)$ — неплоские деформационные колебания групп $=CH_2$ и $=CH$, $\nu (C=C)$ — валентные колебания $C=C$. Относительные интенсивности: с. — сильная, сл. — слабая, ср. — средняя, о. сл. — очень слабая, п. — перегиб на крыле полосы. UR-20 Призма NaCl.

личных конформаций и провести структурные исследования виниларильных эфиров в связи с вопросом о $p - \pi$ -взаимодействии. В настоящей работе изучение конформационных эффектов проведено методом и.к. спектроскопии. Синтез мономеров осуществлен винилированием оксипроизводных аценафтена, антрацена и флуорена газообразным ацетиленом (4). Спектры виниларильных эфиров получены при 25° для веществ в жидком состоянии без растворителя. В табл. 1 приведены экспериментальные данные по характеристическим частотам $=CH_2$, $=CH$ и $C=C$ винилокислородных групп $-O-CH=CH_2$. Для сопоставления изучен также и.к. спектр винилфенилового эфира.

И.к. спектры показывают, что происходит расщепление характеристических частот винилокислородных групп, что свидетельствует о существовании конформационных равновесий молекул в ряду полициклических виниларильных эфиров (наряду с моноциклическим винилфениловым эфиром): вращение винильной группы вокруг связи $O-C_{винил}$ приводит к конформационному эффекту и соответственно к возникновению двух устойчивых конформаций молекулы. В спектре моновинилового эфира аценафтена отсутствует вторая полоса δ_{\perp} ($=CH$). Одна из полос δ_{\perp} ($=CH_2$) отсутствует и в спектре винилфенилового эфира, однако наличие двух устойчивых конформаций у последнего подтверждается расщеплением других полос: δ_{\perp} ($=CH$), ν ($C=C$), а также δ_{\parallel} ($=CH$) ($1320, 1345 \text{ см}^{-1}$) и ν ($C-O$) ($1165, 1175 \text{ см}^{-1}$). Расщепление частот ν ($C-O$) происходит также в спектрах соединений №№ 1–6 (табл. 1).

Наличие конформационного эффекта в ряду виниларильных эфиров подтверждается и перераспределением относительных интенсивностей характеристических полос в разных растворителях с

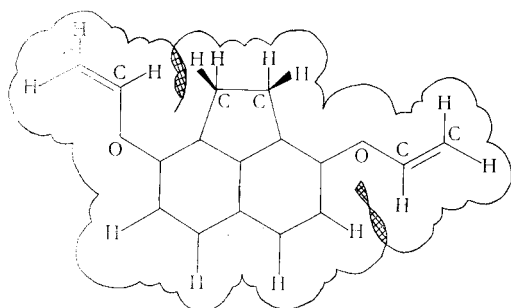


Рис. 1. Молекулярная модель дивинилового эфира 3,8-диоксиаценафтена, построенная в эффективных радиусах

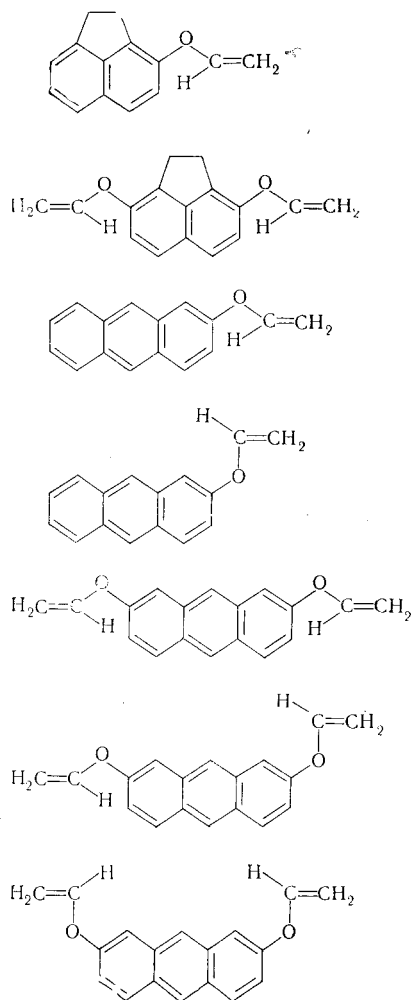
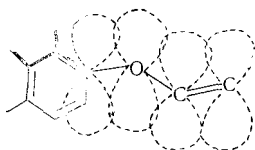


Рис. 2. Устойчивые конформации молекул моно- и дивинилового эфиров аценафтена и антрацена

различающимися диэлектрическими проницаемостями, а также анализом молекулярных моделей. На основании молекулярных моделей удастся представить пространственное строение возможных устойчивых конформаций молекул.

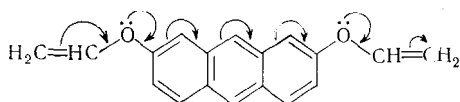
На рис. 1 в эффективных радиусах изображена молекула дивинилового эфира 3,8-диоксааценафта. В молекуле видно перекрывание радиусов *o*-водорода ароматического кольца с водородом винильной группы и соответственно углеродами. Угол $C_{ар} - O - C$ принят 120° . В этом случае винильная группа должна быть повернута вокруг связи $O - C_{винил}$ на $\sim 10^\circ$. Не исключено, что угол $C_{ар} - O - C$ может достигать 125° ; тогда винильная группа должна быть выведена из плоскости ароматического кольца аценафта не более чем на 5° . Менее вероятно, чтобы вращение происходило по связи $C_{ар} - O$, так как в результате $p - \pi$ -сопряжения с ароматическим кольцом свободной p -орбитали кислорода эта связь более жестка, что подтверждается сдвигом $\nu(C_{ар} - O)$ в сторону более высоких частот по сравнению с $\nu(O - C_{винил})$.



Следует отметить, что структурные затруднения при вращении вокруг связи $O - C_{винил}$ даже до максимальной величины 10° не нарушают сопряжения (напоминающего аналогичное бутадиену) в результате перекрывания π -орбитали ароматического углерода со свободной p -орбиталью кислорода, которая перекрывается π -орбиталью углерода винильной группы. Перекрывание свободной p -орбитали кислорода с ароматическим кольцом должно быть более значительным, чем с π -орбиталью винильного углерода, так как длина связи $C_{ар} - O$ составляет $1,36 - 1,38 \text{ \AA}$, а длина связи $O - C_{винил}$ $1,44 - 1,48 \text{ \AA}$. Поэтому вращение вокруг связи $O - C_{винил}$ требует меньшей энергии. Длина этой связи близка к длине центральной связи бутадиена, равной $1,48 \text{ \AA}$, поэтому, видимо, спектральные характеристики винильных групп $Ar - O - CH = CH_2$ и бутадиена $CH_2 = CH - CH = CH_2$ будут в чем-то более схожи, чем винильные группы в $Ar - O - CH = CH_2$ или бутадиене и, например, в $CH_3 - CH = CH_2$. Действительно, для виниларилловых эфиров, как и для бутадиена, характерно увеличение $\Delta\nu = \delta_\perp(=CH) - \delta_\perp(=CH_2)$ по сравнению с $\Delta\nu$ для $CH_3 - CH = CH_2$ и других α -олефинов — $\Delta\nu_{вин.эф} \approx 130 \text{ см}^{-1}$. Расчет $\Delta\nu$ из данных ⁽¹⁰⁾ для $H_2C = CH - CH = CH_2$ и $CH_3 - CH = CH_2$ дал 104 и 78 см^{-1} соответственно. Естественно, спектр винильных ароматических эфиров будет усложнен из-за стерического отталкивания заместителей (рис. 1), что может привести к изменению валентных углов, нарушению копланарности, сопряжения.

У одно- и двухзамещенного аценафта (рис. 1 и 2) предпочтительно одно конформационное состояние, так как в случае расположения винильной группы рядом с метиленовым углеродом (CH_2) возникают значительные структурные затруднения и винильная группа должна быть повернута вокруг связи $O - C_{винил}$ примерно на 20° . Однако и.к. спектральные данные свидетельствуют о возможности существования и второй, менее устойчивой конформации, время жизни которой в конформационном равновесии оказывается достаточным для обнаружения соответствующих колебательных частот.

Для моновинилового эфира антрацена и флуорена (он не изображен, так как структуры аналогичны) возможны две конформации, для их дивиниловых эфиров — по три структуры (рис. 2). Для диэфиров можно предположить наличие следующего сопряжения:



т. е. в этом случае в некоторый момент две винильные группы не будут эквивалентны. Вероятно, возможны и другие, менее устойчивые конформации, образующиеся при вращении вокруг связи $O-C_{\text{винил}}$ на 180° .

Нарушение $p-\pi$ -сопряжения в вивилоксигруппе или с бензольным кольцом может быть вызвано вращением вокруг связи $O-C_{\text{винил}}$ или $C_{\text{ар}}-O$ до $\sim 45^\circ$ и выше, что для какой-то части молекул, находящихся в более возбужденном состоянии, вполне возможно.

Северо-Осетипский государственный
медицинский институт
Орджоникидзе

Поступило
5 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Левченко, Т. Н. Плиев, Н. И. Шишкина, Высокомолек. соед., А 13, 2279 (1971). ² N. L. Owen, N. Sheppard, Trans. Farad. Soc., 60, 634 (1964). ³ N. L. Owen, N. Sheppard, Spectrochim. acta, 22, 1401 (1966). ⁴ D. B. Cunliffe-Jones, Spectrochim. acta, 21, 245 (1965). ⁵ M. L. Brey, P. Tarrant, J. Am. Chem. Soc., 79, 6533 (1957). ⁶ A. D. Clague, A. Danti, J. Mol. Spectr., 22, 371 (1967). ⁷ Е. М. Попов, Н. С. Андреев, Г. Н. Коган, Оптика и спектроскопия, 12, 37 (1962). ⁸ Б. А. Трофимов, Н. И. Шергина, А. С. Атавиц, Журн. прикл. спектроскоп., 14, 282 (1971). ⁹ Ю. Л. Фролов, А. В. Калабина, А. Х. Филиппова, ЖСХ, 6, 397 (1965). ¹⁰ Л. Беллами, Новые данные по и-к. спектрам сложных молекул, М., 1971.