

УДК 547.92

С. В. Бондарчук, В. В. Смаліус, Е. В. Стромыло, В. А. Литвін,
Г. В. Барышников, Б. Ф. Минаев**ЯМР, УФ И ИК СПЕКТРЫ АРИЛСУЛЬФОНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
1,3-БУТАДИЕНА**

Методом самосогласованного поля в приближении РМЗ, а также методами теории функционала плотности (DFT) и TD DFT B3LYP проведены расчеты ЯМР спектров на протонах и ядрах ^{13}C , колебательных частот и интенсивностей полос ИК спектра поглощения на равновесных молекулярных геометриях 1,3-бутадиена и ряда его арил-сульфонильных производных, синтезированных в нашей лаборатории.

Методом TD DFT предсказаны также УФ спектры поглощения и активности линий комбинационного рассеяния исследованных соединений. Рассчитанные значения активностей нормальных колебаний преобразованы в интенсивности комбинационного рассеяния для сравнения с будущими измерениями. На основе квантово-химических DFT расчетов частот и форм нормальных колебаний этих молекул предсказаны спектры ИК и терагерцевого поглощения, которые запланированы для экспериментальных исследований. Сравнение рассчитанных ЯМР спектров с экспериментальными данными позволяет провести надежное отнесение всех наблюдаемых ЯМР сигналов. Химсдвиг на «ароматическом» протоне, близком к сульфогруппе, сдвинут в слабое поле по сравнению с другими протонами кольца.

В целом результаты квантово-химических расчетов хорошо согласуются с полученными экспериментальными данными. Возможные отклонения в предсказанных ИК и ТГц спектрах могут быть связаны со специфическими эффектами кристаллической упаковки. Теоретическими расчетами показано, что спектры ТГц поглощения более чувствительны к изменению молекулярной структуры путем введения различных функциональных групп, чем рамановские спектры исследованных арил-сульфонильных производных 1,3-бутадиена.

Ключевые слова: метод самосогласованного поля, теория функционала плотности, приближение B3LYP/6-311++G(3df, 3pd), нормальные колебания, спектр терагерцевого поглощения, спектр комбинационного рассеяния, спектры ЯМР на протонах и ядрах ^{13}C , 1,3-бутадиен, УФ спектры, арил-сульфонильные производные 1,3-бутадиена

Введение

Значение 1,3-бутадиена как исходного вещества для получения синтетических каучуков хорошо известно в органической химии. При этом роль некоторых функциональных производных 1,3-бутадиена в связи с модификацией каучука еще недостаточно изучена. Так, 1-арилсульфонил-1,3-бутадиены являются важными веществами как для изучения влияния арилсульфонильной группы на π -систему сопряженных двойных связей, так и для определения возможности их использования в роли мономеров для полимеризации, сополимеризации с целью получения модифицированных каучуков и резин на их основе.

Ранее было установлено [1-4], что диены в присутствии диоксида серы арилсульфонируются солями арилдиазония и дают в конечном счете 1-арилсульфонил-диены. В частности, показано, что промежуточные 1-арилсульфонил-4-хлор-2-бутены могут претерпевать элиминирование HCl с образованием 1-арилсульфонил-1,3-бутадиенов. Всестороннее исследование таких перспективных веществ методами УФ-, ЯМР и ИК спектроскопии может оказаться полезным для выработки стратегии их полимеризации в каучуки.

Особый интерес в этом плане представляют исследования в низкочастотной области спектров теплового излучения и современных методов терагерцовых частот. По сравнению с традиционными методами детектирования, такими как инфракрасная (ИК) спектроскопия, рентгеновские методы и другие способы радиационного зондирования, терагерцовая спектроскопия имеет ряд преимуществ: способность проникать через многие непрозрачные объекты, мутные среды и мелкодисперсные материалы. В отличие от рентгеновской радиации, это неионизирующее излучение и поэтому можно детектировать образцы без разрушения. Важным преимуществом является также разрешение по времени в методе THz-TDS. В диапазон терагерцовых частот попадают резонансные частоты возбуждения многих практически важных объектов: каучуков, медицинских препаратов, взрывчатых веществ и других материалов [5]. ТГц спектры дают больше информации о коллективных колебательных модах и очень чувствительны к изменениям молекулярной структуры, окружающим элементам и межмолекулярным взаимодействиям по сравнению с ИК спектрами [6]. Таким образом, по спектру прошедшего или отраженного импульсного ТГц излучения можно судить о составе и особенностях строения объекта, исследовать динамику протекания физических, химических и биологических процессов.

Целью данной работы было провести исследование ЯМР спектров полученных соединений на основе современных методов квантовой химии, а также полное отнесение полос в колебательных ИК спектрах поглощения, обращая особое внимание на низкочастотные моды терагерцового (ТГц) диапазона. Важным заданием, выполненным в данной работе, является сопоставление информативности спектров исследуемых соединений в области низких частот ИК и УФ диапазонов.

Материалы и методы

Спектры ЯМР записывали на приборе T64000 Horiba Jobin Yvon (Франция). Все исследования проводили при комнатной температуре (297 К). УФ спектры поглощения снимали в растворе этиловый спирт - вода (2:1) на спектрофотометре СФ-26.

Структуры молекул исследуемых *арил-сульфонильных производных 1,3-бутадиена* оптимизировали методом РМЗ, а позже – в рамках теории функционала плотности [7,8] методом ВЗLYP в базисе 6-311++G(3df, 3pd). Все расчеты проведены с использованием программного пакета Gaussian 09 [9]. На основе этих методов рассчитывались также частоты нормальных колебаний (НК) и интенсивности ИК спектра ($I_{ИК}$). Все частоты колебаний были получены вещественными, что указывает на получение истинного минимума на гиперповерхности потенциальной энергии молекул. Рассчитанные частоты нормальных колебаний приведены без использования масштабирующего множителя. Рассчитанные значения $I_{ИК}$ были нормированы к единице для последующего сравнения с соответствующими экспериментальными спектрами.

Рассчитанные спектры исследуемых соединений построены с помощью программы SWizard [10,11] (полуширина линии 10 см^{-1} , функция распределения Лоренца). Детальное отнесение ЯМР сигналов на протонах в экспериментальных ПМР спектрах проведено на основе шкалы химических сдвигов относительно тетраметилсилана (ТМС). Тензоры магнитного экранирования ядер ТМС и исследуемых веществ рассчитаны в одном и том же базисе, после чего рассчитаны химсдвиги протонов. Нумерация всех колебаний в ИК спектрах дана по мере возрастания частот.

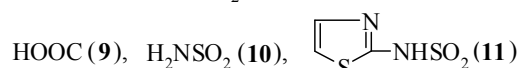
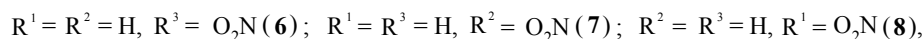
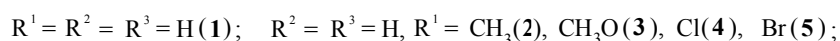
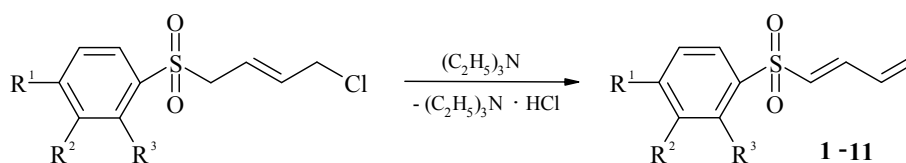
Результаты и обсуждение

В.М. Найдан с сотрудниками ранее установили [1–4], что бутадиен и изопрен в присутствии SO_2 хлорарилсульфонируются хлоридами арильдиазония, 1-арил-3,3-

диметил-1-триазенамы и образуют соответственно 1-арилсульфонил-4-хлор- и 1-арилсульфонил-2-метил-4-хлор-2-бутены. Аллильный атом Хлора в продуктах хлорарилсульфонилирования бутадиена, содержащих в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях ароматического ядра разные по природе заместители, как показали опыты, может вступать в реакцию дегидрохлорирования, а также замещаться различными нуклеофильными реагентами [4].

Так, при нагревании 1-арилсульфонил-4-хлор-2-бутенов с эквимолярным количеством триэтиламина в растворе бензола или ацетона проходит элиминирование гидрогенхлорида с образованием 1-арилсульфонил-1,3-бутадиенов **1–11** (схема 1):

Схема №1



Спектры ЯМР 1H . Строение сульфонилсодержащих диенов **1–11** подтверждено данными ЯМР 1H спектроскопии (Табл. 1, рис. 1). В ЯМР 1H спектре **6** фиксируются два протона группы CH_2 в виде дублета дублетов при 5.67-5.70 и 5.76-5.82 м.д., протоны трех групп CH при 5.42-6.54 (м), 6.86-6.91 (д), 7.29-7.32 (м), протоны ароматического ядра в области 7.77-8.19 м.д. В ЯМР 1H спектре **10** четко фиксируются два протона группы NH_2 в виде синглета при 4.92 м.д., два протона группы CH_2 – дублет дублетов при 5.67-5.70 и 5.78-5.82 м.д., протоны трех групп CH – мультиплет при 6.37-6.44 м.д., дублет дублетов при 7.30-7.35 м.д., протоны ароматического ядра в области 8.04-8.11 м.д. (Рис. 1) Эти отнесения подтверждены в данной работе DFT расчетами тензоров магнитного экранирования ядер (Табл. 1).

Таблица 1

Отнесение протонного спектра ЯМР 1H 1-(2-нитрофенилсульфонил)-1,3-бутадиена (**6**) по результатам квантово-химических расчетов методом GIAO/B3LYP/6-311++G(d,p)

№ (H)	σ_{iso} , м.д.	δ_{calc} , м.д.	δ_{exp} , м.д.
H ⁵	25.157	6.92	6.54
H ⁶	24.577	7.51	7.32
H ⁷	26.068	6.02	5.82
H ⁸	26.246	5.84	5.70
H ⁹	24.631	7.45	6.91
H ^{19–21}	24.193–24.356	7.73–7.89	7.77–7.83
H ²²	23,739	8.33	8.19

Тензор магнитного экранирования рассчитывался по формуле:

$$\delta = \sigma_{iso}^{TMS} - \sigma_{iso}^{example},$$

где $\sigma_{iso}^{example}$ представляет собой усредненное значение диагональных элементов

тензора магнітного екранування для протонів в молекуле 1-(2-нітрофенілсульфоніл)-1,3-бутадієна:

$$\sigma_{iso}^{example} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}).$$

ИК спектры поглощения: ИК спектр поглощения 1,3-бутадієна в терагерцової області содержить только одну очень слабую полосу при 173.9 см^{-1} (57.5 микрон). Ее интенсивность составляет всего 0.67 км/моль и данное колебание относится к типу симметрии $1a_u$; это внеплоскостное колебание $C=C-C=C$ скелета, когда крайние CH_2 группы движутся в противоположном направлении к центральным CH группам (Табл. 1). Напомним, что терагерцовая область лежит между микроволновой и инфракрасной областью электромагнитного спектра в пределах 0.3–20 ТГц (это соответствует длинам волн от 900 до 15 микрон). ТГц спектроскопия мало применялась до недавнего времени, что было связано с отсутствием хороших источников излучения в этой области спектра. Благодаря развитию методов генерации терагерцового излучения на базе мощных пикосекундных лазеров, твердотельных квантовых каскадных терагерцовых лазеров, а также источников излучения, основанных на электронных пучках, в последние годы резко возрос интерес к исследованиям в терагерцовой области [5]. Однако до последнего времени отсутствовали оптимальные по параметрам терагерцовые спектроскопические системы, которые бы удовлетворяли задачам широкого практического применения терагерцовой спектроскопии. После изобретения терагерцовых спектрометров временного разрешения [6] наблюдается прорыв в широком применении уникальных свойств ТГц излучения. В этих устройствах короткие импульсы терагерцового излучения генерируются с помощью фемтосекундных лазеров, проходят через исследуемый объект (или отражаются от него), а затем регистрируются в режиме реального времени. Продолжая нашу работу по применению ТГц излучения [5,6], мы планируем исследовать полученные вещества с помощью фемтосекундных лазеров ТГц диапазона.

В ИК спектре 1,3-бутадієна предсказано и обнаружено [12] очень мало интенсивных (наблюдаемых) полос. Так, должна проявляться полоса средней интенсивности (12.3 км/моль) при 539.4 см^{-1} симметрии $2a_u$, которая соответствует асимметричным крутильным колебаниям CH_2 групп (заторможенное вращение). Веерное симметричное колебание CH_2 групп, $3a_u$, при 945.8 см^{-1} предсказано самым интенсивным (81.9 км/моль) в ИК спектре поглощения 1,3-бутадієна. Близлежащая полоса в той же области «отпечатков пальцев» при 1058.1 см^{-1} (33.4 км/моль) соответствует симметричным внеплоскостным колебаниям CH групп. Другие разрешенные ИК полосы в спектре бутадієна b_u -типа отвечают внутри-плоскостным колебаниям. Они интенсивны только для валентных $C-H$ мод в области 3000 см^{-1} . Деформационные асимметричные плоскостные колебания CH_2 групп b_u -типа при 1419.0 см^{-1} очень слабы в ИК спектре (3.48 км/моль). Всего в спектре имеется 24 колебательных моды ($9a_g$, $8b_u$, $4a_u$, и $3b_g$); из них колебания «герде» типа запрещены в ИК поглощении (Табл. 2).

В спектре комбинационного рассеяния (КР) активны колебания, которые запрещены в ИК спектре (и наоборот). В низкочастотной области «отпечатков пальцев» активны в КР спектре «противофазные» моды 519 и 945 см^{-1} , причем их симметричные квазивыврожденные аналоги очень активны в ИК поглощении. Все эти моды связаны с колебаниями всего скелета бутадієна и проявляются также в его производных.

Сравнивая ИК спектры поглощения 1,3-бутадієна и 1-(2-нітрофенілсульфоніл)-1,3-бутадієна (оптимизированная структура показана на Рис. 1), видно, что при 594 см^{-1} проявляется полоса средней интенсивности (144.2 км/моль), которая не характерна для 1,3-бутадієна и отвечает внеплоскостным колебаниям CH групп бензольного кольца (Рис. 2). Так же при 1125 см^{-1} наблюдается

полоса средней интенсивности (150 км/моль), которая характеризуется валентными колебаниями S=O связей в SO₂ группе. Следующая интенсивная полоса поглощения (1357 см⁻¹) отвечает валентному колебанию C–N связи и изменению валентного ONO угла.

Таблица 2

Отнесение полос колебательного спектра 1,3-бутадиена, полученное на основании расчета квантово-химическим методом B3LYP/6-311++G(3df, 3pd)

Колебание	Симметрия	k	$I_{ИК}$, км/моль	$A_{КР}$, Å ⁴ /а.е.м.	Волновое число, см ⁻¹	Тип колебаний
ν_1	a_u	0.05	0.67	0.00	173.9	торсионное колебание скелета
ν_2	b_u	0.16	2.82	0.00	300.2	δ (\angle C=C–C) в противофазе
ν_3	a_g	0.43	0.00	13.16	519.7	δ (\angle C=C–C) в фазе
ν_4	a_u	0.19	12.30	0.00	539.4	τ (CH ₂) в противофазе, γ (CH)
ν_5	b_g	0.58	0.00	0.25	782.8	τ (CH ₂) в фазе, γ (C–C)
ν_6	a_g	0.87	0.00	1.80	901.0	ν (C–C), r (CH ₂)
ν_7	b_g	0.68	0.00	13.70	945.2	ω (CH ₂) в противофазе
ν_8	a_u	0.72	81.86	0.00	945.8	ω (CH ₂) в фазе
ν_9	b_g	0.75	0.00	3.47	1004.8	γ (CH)
ν_{10}	b_u	0.72	1.72	0.00	1007.2	r (CH ₂)
ν_{11}	a_u	0.73	33.41	0.00	1058.1	γ (CH)
ν_{12}	a_g	1.73	0.00	45.75	1229.6	ν (C–C), δ (CH)
ν_{13}	a_g	1.39	0.00	78.74	1317.7	δ (CH)
ν_{14}	b_u	1.32	2.19	0.00	1324.0	δ (CH)
ν_{15}	b_u	1.48	3.48	0.00	1419.0	ν_{as} (C=C), b (CH ₂) в противофазе
ν_{16}	a_g	1.57	0.00	51.13	1478.9	ν (C–C), b (CH ₂) в фазе
ν_{17}	b_u	5.70	23.94	0.00	1650.7	ν_{as} (C=C), b (CH ₂) в противофазе
ν_{18}	a_g	7.54	0.00	390.35	1701.4	ν_s (C=C)

k – силовая постоянная НК; $A_{КР}$ – активность колебания в спектре КР. Типы колебаний: ν – валентное (растягивание связей), as – асимметричное, s – симметричное, δ – деформационное (изменение угла), γ – неплоскостное. Деформационные колебания CH₂ группы: τ – крутильное, ω – веерное, r – маятниковое, b – ножничное.

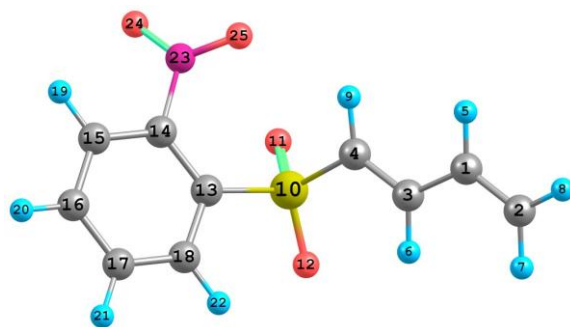


Рис. 1. Структура молекулы 1-(2-нитрофенилсульфонил)-1,3-бутадиена (**6**), оптимизированная методом B3LYP/6-311++G(3df, 3pd)

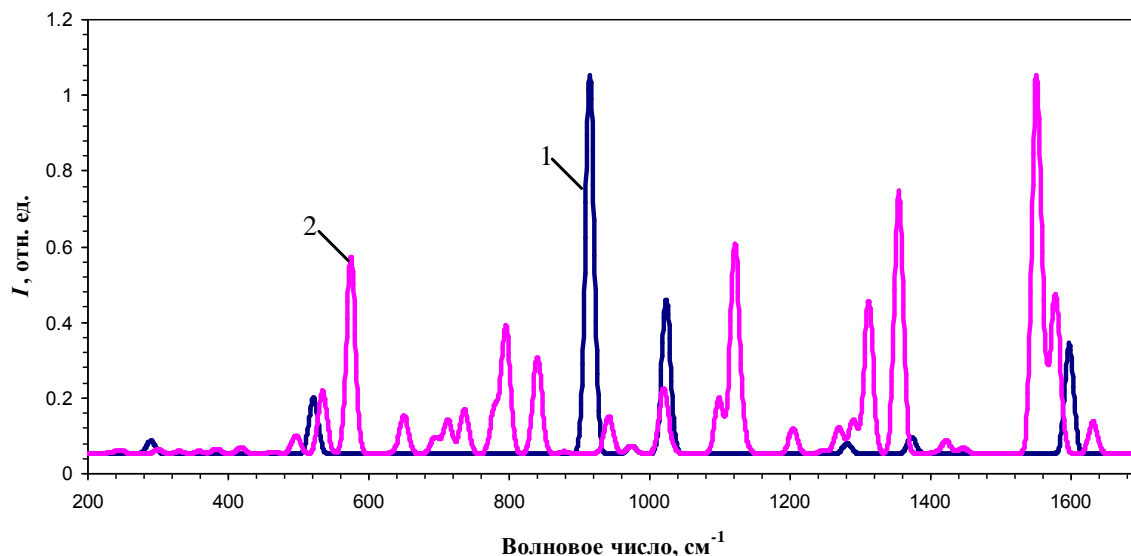


Рис. 2. Спектры ИК поглощения: 1,3-бутадиена – кривая 1; 1-(2-нитрофенилсульфонил)-1,3-бутадиен – кривая 2.

Самая интенсивная полоса (265.9 км/моль) в спектре поглощения 1-(2-нитрофенилсульфонил)-1,3-бутадиена (**6**) проявляется при 1553 см^{-1} что характерно для валентных колебаний N=O связей нитрогруппы и валентных колебаний C–C связей бензольного кольца.

УФ-видимые спектры поглощения. В отличие от незамещенного 1,3-бутадиена, для которого в силу симметрии точечной группы C_{2h} характерным является одно интенсивное поглощение при 220 нм ($f = 0.6384$), метод B3LYP/6-311++G(3df,3pd) предсказывает наличие трех интенсивных полос поглощения для соединения **6** (Рис. 3). Рисунок 3 иллюстрирует спектры поглощения построенные с использованием функции распределения Гаусса с полушириной линии 3000 см^{-1} , что реализовано в программном комплексе SWizard 5.0 [10,11]. Отметим, что данный метод расчета весьма точно воспроизводит экспериментальный спектр бутадиена ($\lambda_{\text{max}} = 217\text{ нм}$) [12,13]. Как известно данная полоса в спектре бутадиена является 1^1B_u переходом $\pi \rightarrow \pi^*$ типа и наличие батохромного и гиперхромного эффекта по отношению к спектру изолированной двойной связи является хорошим показателем сопряжения в данной системе. Данный переход в молекуле соединения **6** (S_6) дополнительно смещается в красную область на 37 нм (Рис. 3, табл. 3). Причиной этого является уменьшение энергетической щели между вовлеченными в переход орбиталями 5.48 эВ в 1,3-бутадиене против 5.08 эВ в соединении **6**.

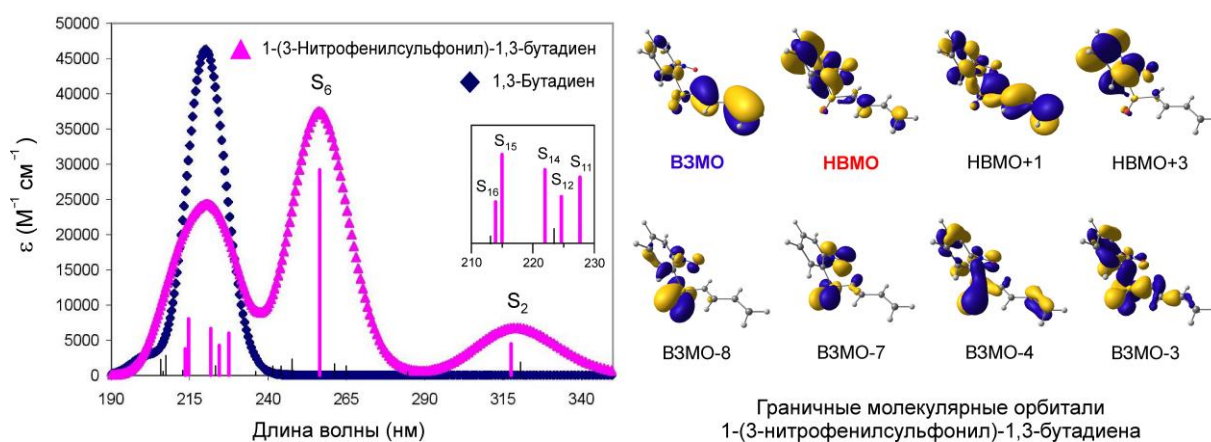


Рис. 3. Электронные спектры поглощения 1-(2-нитрофенилсульфонил)-1,3-бутадиена (**6**) и незамещенного 1,3-бутадиена рассчитанные методом VЗLYP/6-311++G(3df,3pd) (слева); молекулярные орбитали соединения **6**, вовлеченные в переходы с силой осциллятора больше 0.05 (справа)

Таблица 3

Полное отнесение электронного спектра поглощения молекулы НФСБ рассчитанного методом VЗLYP/6-311++G(3df,3pd)

Номер состояния	λ_{\max} , нм	f	Отнесение перехода
S_2	318	0.0665	VЗМО \rightarrow НВМО (89%)
S_6	257	0.4603	VЗМО \rightarrow НВМО + 1 (72%)
S_{11}	228	0.0932	VЗМО - 3 \rightarrow НВМО + 1 (57%)
S_{12}	225	0.0652	VЗМО - 8 \rightarrow НВМО (24%)
S_{14}	222	0.1003	VЗМО \rightarrow НВМО + 3 (42%)
S_{15}	215	0.1257	VЗМО - 4 \rightarrow НВМО + 1 (39%)
S_{16}	214	0.0556	VЗМО - 7 \rightarrow НВМО (34%)

Первая же полоса поглощения в молекуле соединения **6** имеет основной вклад от состояния S_2 , что является переходом $\pi \rightarrow (\sigma)\pi^*$ типа с переносом заряда между бутадиеновым фрагментом и арилсульфонильной группой (Рис. 3). Данный переход лежит при 318 нм и имеет незначительную интенсивность, что очевидно связано с неплоской структурой молекулы и малой областью перекрытия между соответствующими орбиталями.

Наконец, третья интенсивная полоса в молекуле соединения **6** состоит из пяти относительно интенсивных переходов, которые в той или иной мере имеют вклад переноса заряда (Рис. 3). Переход S_{11} является переходом $n \rightarrow \pi^*$ типа в большей степени с атомов кислорода сульфо- и нитрогруппы на π^* -разрыхляющую орбиталь бутадиенового фрагмента (a_u в 1,3-бутадиене). В то время как переход S_{12} (также $n \rightarrow \pi^*$ типа) происходит с сульфогруппы на ароматическое ядро. Переход S_{14} ($\pi \rightarrow \pi^*$ типа) – это чистый перенос заряда с бутадиенового фрагмента на ароматическую систему с очень незначительным вкладом от $-\text{SO}_2-$ и $-\text{NO}_2$ групп (Рис. 3). Остальные два перехода (S_{15} и S_{16}) также в большей мере являются возбуждениями $n \rightarrow \pi^*$ типа. Суммарная экстинкция пяти вышеописанных электронных переходов обеспечивает значительную интенсивность полосы поглощения, пик которой находится при 220 нм. Отметим, что данное совпадение с полосой поглощения незамещенного 1,3-бутадиена является случайным и переходы в данных полосах имеют совершенно разную природу.

Таким образом, электронный спектр поглощения соединения **6** проявляется в средней и, частично, ближней УФ-области спектра, свидетельствуя об отсутствии окраски вещества, что подтверждается экспериментально.

Выводы

При нагревании 1-арилсульфонил-4-хлор-2-бутенов с эквимолярным количеством триэтиламина в растворе ацетона проведено элиминирование гидрогенхлорида с образованием ряда новых 1-арилсульфонил-1,3-бутадиенов. Для ряда полученных соединений проведены теоретические исследования ЯМР, ИК и УФ спектров на основе теории возмущений в рамках теории функционала плотности. На примере молекулы 1-(2-нитрофенилсульфонил)-1,3-бутадиена (**6**), схема 1, выявлено характерное отклонение химсдвига «ароматического» протона H^{22} , приближенного к сульфогруппе. УФ спектр поглощения этого и других фенилсульфонил-бутадиенов характеризуется слабой полосой поглощения при 318 нм, которая объясняется переходом $\pi \rightarrow (\sigma)\pi^*$ типа с переносом заряда между бутадиеновым фрагментом и арилсульфонильной группой. Интенсивная широкая полоса с максимумом при 235 нм есть аналог $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода бутадиена с характерным батохромным сдвигом; эта полоса перекрывает целый ряд переходов ($\pi \rightarrow \pi^*$ типа), включая чистый перенос заряда с бутадиенового фрагмента на ароматическую систему с очень незначительными вкладами от $-SO_2-$ и $-NO_2$ групп.

Анализ поглощения в ИК и ТГц областях показал интересные сдвиги полос бутадиена при появлении большого числа новых линий за счет колебаний кольца и сульфогрупп.

Список используемой литературы

1. Найдан В. М. Диазореакции с непредельными соединениями. III. Анионарилсульфонилирование некоторых диеновых углеводородов / В. М. Найдан, Г. Д. Найдан, С. Г. Дроздова, В. М. Мусиенко // Журн. общ. химии. – 1985. – Т. 55. – № 2. – С. 391–395.
2. Найдан В. М. Диазореакции с непредельными соединениями. VIII. Взаимодействие 1,3-бутадиена и изопрена с ароматическими и жирно-ароматическими триазенами в присутствии оксида серы (IV) / В. М. Найдан, В. В. Смалиус // Журн. общ. химии. – 2004. – Т. 74. – № 9. – С. 1495–1497.
3. Смалиус В. В. Синтез 4-функціонально заміщених 1-арилсульфоніл-2-бутенів / В. В. Смалиус // Вісн. Черк. Унів. Серія Хім. Науки. – 2010. – № 174. – С. 104–110.
4. Смалиус В. В., Найдан В. М., Вуйчик Л. Б. Реакційна здатність хлору в 1-арилсульфоніл-4-хлоро- і 1-арилсульфоніл-2-метил-4-хлоро-2-бутенах / В. В. Смалиус, В. М. Найдан, Л. Б. Вуйчик // Хімія, технологія органічних речовин та їх застосування. Вісн. Нац. унів. "Львівська політехніка". – 2010. № 667. – С. 71–78.
5. Кулипанов Г. Н. Генерация и использование терагерцового излучения: история и перспективы / Г. Н. Кулипанов // Вестн. НГУ. Серия Физика. – 2010. – Т. 5, В. 4. – С. 24–25.
6. Chrekasova O. Vibrational spectra of corticosteroid hormones in THz range / O. Chrekasova, M. Nazarov, D. Sapozhnikov, A. Mankova, E. Fedulova, V. Volodin, V. Minaeva, B. Minaev, G. Baryshnikov // Proceeding of SPIE. – 2010. – Vol. 7376. – P. 73760P-1–73760P-5.
7. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98. – P. 5648–5652.
8. Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A. D. Becke // Phys. Rev. A. – 1988. – Vol. 38, N 6. – P. 3098–3100.
9. Frisch M.J., et. al. *Gaussian 03*, revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
10. Gorelsky S. I. SWizard program [Електронний ресурс] / S. I. Gorelsky // University of Ottawa. – Ottawa, 2013. – Режим доступу до програми: <http://www.sg-chem.net/>
11. Gorelsky S.I. SWizard program. http://www.sg_chem.net/. University of Ottawa, Canada, 2010.
12. <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, date of access)].
13. Казицина Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. Учеб. пособие для вузов / Л. А. Казицина, Н. Б. Куплетская. – М.: Высшая школа. – 1971, 264 с.

Одержано редакцією
Прийнято до публікації

03.03.2014
17.03.2014

Анотація. Бондарчук С. В., Смаліус В. В., Стромило Є. В., Литвин В. А., Баришніков Г. В., Мінаєв Б. П. ЯМР, УФ та ІЧ спектри арилсульфонільних похідних 1,3-бутадієну. Методом самоузгодженого поля у наближенні $PM3$, а також методами теорії функціоналу густини (DFT) і TD DFT/B3LYP проведено розрахунки ЯМР спектрів на протонах та ядрах ^{13}C , коливальних частот та інтенсивностей смуг ІЧ спектрів поглинання на рівноважних молекулярних геометріях 1,3-бутадієну і ряду його сульфонільних похідних, синтезованих у нашій лабораторії.

Методом TD DFT передбачені також УФ спектри поглинання і активності ліній комбінаційного розсіяння досліджуваних сполук. Розраховані значення активностей нормальних коливань перетворені на відповідні інтенсивності комбінаційного розсіяння для порівняння з майбутніми вимірюваннями. На основі квантово-хімічних DFT розрахунків частот і форм нормальних коливань цих молекул передбачені спектри ІЧ та терагерцового поглинання, які заплановані для експериментальних досліджень. Порівняння розрахованих ЯМР спектрів з експериментальними даними дозволяє провести надійне віднесення всіх спостережуваних ЯМР сигналів. Хімічний зсув на «ароматичному» протоні, ближчому до сульфогрупи, зазнає зсуву в слабке поле в порівнянні з іншими протонами кільця.

Загалом, результати квантово-хімічних розрахунків добре узгоджуються з одержаними експериментальними даними. Можливі відхилення у передбачених ІЧ та ТГц спектрах можуть бути пов'язані зі специфічними ефектами кристалічної упаковки. Теоретичними розрахунками показано, що спектри ТГц поглинання більш чутливі до зміни молекулярної структури шляхом введення різноманітних функціональних груп порівняно з раманівськими спектрами досліджуваних арилсульфонільних похідних 1,3-бутадієна.

Ключові слова: метод самоузгодженого поля, теорія функціоналу густини, наближення B3LYP/6-311++G(3df, 3pd), нормальні коливання, спектр терагерцового поглинання, спектр комбінаційного розсіяння, спектри ЯМР на протонах та ядрах ^{13}C , 1,3-бутадієн, УФ спектри, арил-сульфонільні похідні 1,3-бутадієна.

Summary. Bondarchuk S. V., Smalius V. V., Stromylo E. V., Litvin V. A., Baryshnikov G. V., Minaev B. F. NMR, UV and IR spectra of arylsulfonyl derivatives of 1,3-butadiene. Self-consistent field method and the density functional theory (DFT) and TD DFT approaches are applied to calculate NMR spectra at protons and ^{13}C nuclei, vibrational frequency and intensity of IR absorption spectra at the equilibrium structure of the 1,3-butadiene and of its arylsulfonyl derivatives synthesized in our laboratory.

The UV absorption spectra and the Raman spectral activity of the studied compounds are predicted. On the ground of quantum-chemical DFT calculations of frequencies and normal vibration forms of these molecules the IR and terahertz absorption spectra are predicted, which will be studied experimentally in near future. Comparison of the calculated NMR spectra with the experimental data provides very reliable assignment of all observed NMR signals. The chemical shifts at the "aromatic" proton close to sulfogroup is seen in the low field in comparison with other protons in the ring.

In total, the results of quantum-chemical calculations are in a good agreement with the obtained experimental data. By theoretical calculations we have predicted that the THz spectra are more sensitive to the molecular structural changes induced by introduction of various functional groups than the Raman spectra of the studied arylsulfonyl derivatives of 1,3-butadiene.

Keywords: Self-consistent field method, density functional theory, B3LYP/6-311++G(3df, 3pd) approximation, normal vibrations, THz spectrum, Raman spectrum, NMR spectra on protons and ^{13}C nuclei, 1,3-butadiene, UV-spectra, aryl-sulphonyl derivatives of the 1,3-butadiene.