

УДК 547.221:539.194

**ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
АЛКЕНОВ**© 1992 г. *Барabanов В.Г., Головин А.В., Родин А.А., Устенко А.А.*

Рассмотрены современные методы расчета электронной структуры алкенов. Проведен анализ фотоэлектронных спектров алкенов. На основе экспериментальных данных и квантовохимических расчетов обсуждена связь свойств молекул с их орбитальной структурой. Проведено систематическое сопоставление соответствующих структурных параметров алкенов с их реакционной способностью. Приведены энергии ионизации алкенов.

Библиография — 86 ссылок.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение .....	1268
II. Приближения, используемые при анализе электронной структуры алкенов .....	1268
III. Результаты квантовохимических расчетов электронного строения и энергий ионизации алкенов .....	1274
IV. Реакционная способность алкенов .....	1285

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Наиболее информативным методом изучения электронной структуры молекул в настоящее время является фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС). С ее развитием появилась возможность экспериментальной проверки адекватности квантовохимических расчетов в рамках теории молекулярных орбиталей (МО). В то же время квантовохимические расчеты играют важную роль в интерпретации данных ФЭС.

Целью настоящего обзора является изучение электронного строения алкенов с помощью квантовохимических расчетов и ФЭС, и сопоставление параметров электронной структуры алкенов с их реакционной способностью, обусловленной, в основном, наличием  $\pi$ -связи.

**II. ПРИБЛИЖЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ АНАЛИЗЕ  
ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ АЛКЕНОВ****1. Приближения метода молекулярных орбиталей**

Поскольку точные квантовохимические расчеты электронной структуры многоатомных молекул невозможны, то в зависимости от сложности изучаемой системы, характера задачи и возможностей вычислительной техники приходится делать ряд существенных упрощений и приближений. Обычно при разработке методов расчета исходят из стационарного уравнения Шредингера для многоатомной молекулы. Тот факт, что масса электронов существенно меньше массы ядер, а силы, действующие на ядра и электроны, имеют величины одного порядка, позволяет в волновой функции приближенно разделить движения ядер и электронов (приближение Борна—Оппенгеймера), а при анализе фотоэлектронного спектра раздельно рассматривать поло-

жение полос в спектре (оно определяется электронной подсистемой) и контуры полос (они определяются ядерной подсистемой) [1, 2].

Следующим обычно вводимым приближением является учет кулоновского взаимодействия между электронами в виде эффективного потенциала, действующего на выделенный электрон молекулы. Набор собственных функций одноэлектронного уравнения обычно и называют молекулярными орбиталями. Волновая функция многоэлектронной системы в этом приближении представляется в виде линейной комбинации произведений одноэлектронных волновых функций.

Для аппроксимации одноэлектронных волновых функций используют набор из конечного числа базисных функций, в качестве которых обычно выбирают функции, центрированные на атомах молекулы. При этом молекулярные орбитали представляют в виде линейной комбинации атомных орбиталей (приближение МО ЛКАО). Для атомов водорода используют только  $1s$  атомные орбитали (АО), для атомов углерода и других —  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  и  $p_z$  АО.

Для плоских молекул МО могут быть разделены по принципу их преобразования при отражении в плоскости.  $\pi$ -МО изменяют знак при отражении в плоскости, а  $\sigma$ -МО — не изменяют.  $\pi$ -МО формируются в основном атомными орбиталями  $p_z$ , где ось  $z$  перпендикулярна плоскости симметрии молекулы. Другим типом МО, нередко проявляющимся в ФЭ-спектрах в виде узких полос, являются орбитали неподеленных электронных пар гетероатомов. Такие орбитали в основном локализованы на гетероатомах и удаление электронов с них не приводит к существенным изменениям геометрии молекулы.

Молекулярные орбитали молекулы классифицируются в соответствии с характеристиками неприводимых представлений точечной группы, к которой относится равновесная конфигурация молекулы [3]. Например, в молекуле этилена, принадлежащей к группе симметрии  $D_{2h}$ , различают 8 типов симметрии МО:  $A_g$ ,  $A_u$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{1u}$ ,  $B_{2g}$ ,  $B_{2u}$ ,  $B_{3g}$ ,  $B_{3u}$ . Для определения типа симметрии конкретной МО необходимо определить, по какому неприводимому представлению преобразуются коэффициенты ЛКАО этой МО для различных операций симметрии. При этом пользуются стандартными таблицами характеров неприводимых представлений.

Молекулы класса алкенов могут относиться к группам симметрии  $D_{2h}$ ,  $C_{2h}$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_2$ ,  $C_s$ . Эти группы содержат только одномерные неприводимые представления и поэтому в молекулах алкенов отсутствует вырождение молекулярных орбиталей по симметрии. Дважды вырожденные МО встречаются лишь в кумуленах с четным числом двойных связей (молекулы типа аллена  $H_2C=C=CH_2$ ), которые принадлежат к группе симметрии  $D_{2d}$ , включающей в себя двумерное неприводимое представление.

Знание коэффициентов ЛКАО для занятых МО позволяет провести анализ электронных заселенностей атомов и связей, т.е. выявить электронное строение молекулы. Обычно для атомов приводят их парциальные заряды, вычисляемые как разность между числом электронов в изолированном атоме и его заселенностью в молекуле. Величины полных зарядов на атомах, а также их  $\sigma$ - и  $\pi$ -составляющих, используются для количественной характеристики индуктивного и мезомерного эффектов заместителей в алкенах. Сравнительный анализ заселенностей связей позволяет судить об их относительной прочности.

При обсуждении эффектов заместителей в алкенах, а также реакционной способности алкенов часто используют теорию граничных орбиталей Фукуи (наиболее полное изложение этой теории дано в [3, 4]), в которой рассматриваются только взаимодействия между верхней занятой МО (ВЗМО) и нижней свободной МО (НСМО) фрагментов молекул. При этом анализируют такие характеристики граничных орбиталей, как их энергия, симметрия, связывающий либо разрыхляющий характер, их пространственное перекрывание. Для наглядности часто используют энергетические диаграммы орбитальных взаимодействий для реагирующих систем. Приближение граничных орбиталей является упрощенной качественной теорией

и хорошо работает в алкенах, если ВЗМО и НСМО значительно отделены по энергии от остальных МО. В других случаях, как, например, в  $\text{HFC}=\text{C}=\text{CHF}$ , где ВЗМО и следующая за ней занятая МО имеют одинаковую энергию [5], необходимо учитывать несколько верхних занятых или нижних свободных МО. В тех случаях, когда выводы теории граничных орбиталей не объясняют эксперимента, считается, что имеет место зарядовый, а не орбитальный контроль рассматриваемого взаимодействия.

При качественном описании алкенов сложного строения в ряде случаев используют модель групповых орбиталей [6—8], согласно которой орбитали отдельных фрагментов (метиленовых, метильных, аминогрупп и т.д.) можно переносить из молекулы в молекулу и, таким образом, строить МО больших молекул из орбиталей этих фрагментов. При этом широко используются корреляционные диаграммы для энергий орбиталей молекулы и ее фрагментов, называемые диаграммами Уолша. Весьма плодотворным оказывается использование орбиталей фрагментов при обсуждении эффектов заместителей. Для сильно полярных молекул предсказания этой простой модели могут оказаться обычными.

При обсуждении эффектов стабилизации либо дестабилизации МО под влиянием заместителей иногда привлекают теорию возмущений молекулярных орбиталей Дьюара [9], позволяющую оценить вклады индуктивного и мезомерного эффектов заместителя, а также сверхсопряжения.

## 2. Неэмпирические и полуэмпирические расчеты в рамках метода молекулярных орбиталей

В теории молекулярных орбиталей эти орбитали получаются как функции, минимизирующие электронную энергию молекулы в приближении фиксированных ядер. При этом решается система уравнений, в которых межэлектронное отталкивание учитывается в форме взаимодействия между электроном на данной орбитали и усредненным полем остальных электронов. Такой подход, известный как метод самосогласованного поля (ССП), приводит к завышению энергии электронного отталкивания по той причине, что на самом деле электрон осуществляет свое движение в мгновенном, а не усредненном поле остальных электронов. Разность между истинной энергией молекулы и энергией, получаемой в приближении СПП, называется корреляционной энергией.

Переоценка энергии межэлектронного отталкивания в методе СПП приблизительно постоянна для каждого типа электронных пар-и поэтому мало сказывается при изучении процессов, где количество и тип электронных пар (электроны связей, неподеленные пары) сохраняются. В процессах, сопровождающихся распариванием электронов (ионизация, диссоциация), неучет корреляционной энергии может приводить к серьезным ошибкам.

Для квантовохимических расчетов алкенов широко используются как неэмпирические (*ab initio*), так и полуэмпирические методы.

В неэмпирических расчетах учитываются все электроны атомов и все молекулярные интегралы, встречающиеся в уравнениях СПП. Точность расчетов этого типа зависит от выбора базиса атомных орбиталей для построения МО. При расчете алкенов встречаются как минимальные, так и расширенные базисные наборы. Минимальные базисные наборы включают лишь те орбитали слейтеровского типа (ОСТ), которые необходимы для построения заполненной оболочки атома. Каждая слейтеровская АО представляется в виде суммы нескольких гауссовых функций (ГФ), использование которых упрощает процедуру вычисления молекулярных интегралов. Наибольшее распространение получил минимальный базисный набор ОСТ-3ГФ (STO-3G в англоязычной литературе), в которой для представления каждой слейтеровской АО используются три гауссовых функции. Минимальный базис, часто используемый для оптимизации геометрии молекул, обладает тем достоинством, что требует от-

носителем небольших затрат машинного времени при проведении расчетов. Неэмпирические расчеты алкенов в базисе ОСТ-3ГФ выполнены в работах [11—15]. Существенный недостаток минимального базиса состоит в отсутствии возможности изменения размеров АО в зависимости от строения молекулы, поскольку для всех типов МО используется один и тот же набор АО. Этот недостаток устраняется в расширенных базисных наборах, таких, как 4-31 ГФ, где орбитали остова аппроксимируются четырьмя гауссовыми функциями, а валентные орбитали разделены на две составляющие — компактную, состоящую из трех гауссовых функций, и диффузную, представленную одной гауссовой функцией. Базис 4-31 ГФ использовался при расчете алкенов в [13, 14, 16]. Дальнейшее расширение базиса достигается за счет включения поляризационных *d*-орбиталей для тяжелых атомов и *p*-орбиталей для атомов водорода, как это делается в базисах типа 6-31 ГФ (расчет галоидэтиленов в [17]). При расчетах алкенов использовались также двухэкспонентные (*double-zeta*) базисные наборы [5, 10, 18—22]. Встречаются и другие базисы, например, составленные из хартрифовских АО (т.е. полученных для отдельных атомов методом ССП) [22].

Неэмпирические расчеты методом ССП, в которых электронная волновая функция молекулы представляется одним детерминантом, построенным из занятых МО, не позволяет учесть энергию электронной корреляции, как это указывалось выше. Поэтому в ряде работ по расчету алкенов проводится дополнительный учет корреляционной поправки с использованием различных методов — конфигурационного взаимодействия [10], теории возмущений [5], многочастичных функций Грина [17, 23]. Количество таких работ относительно невелико, так как учет электронной корреляции указанными методами, представляет собой трудоемкую вычислительную процедуру и требует больших затрат машинного времени.

В неэмпирических расчетах используется также дискретно-вариационный метод  $X_\alpha$  [22], который, однако, пока не получил такого распространения в квантовой химии алкенов, как метод молекулярных орбиталей.

Наряду с неэмпирическими методами широкое применение при расчете алкенов получили полуэмпирические методы расчета, в которых учитываются только электроны валентных оболочек атомов. Использование в этих методах приближения нулевого дифференциального перекрытия (НДП) позволяет пренебречь всеми трех- и четырехцентровыми двухэлектронными интегралами, а также большей частью двухцентровых интегралов, которые встречаются в уравнениях ССП, что существенно ускоряет процедуру расчета. При этом такое огрубление задачи компенсируется введением ряда эмпирических параметров для каждого типа атомов, числовые значения которых калибруются по таким экспериментальным характеристикам соединений, как дипольные моменты, теплоты образования, энергии ионизации.

Наиболее ранние полуэмпирические методы в приближении НДП — ППДП (CNDO), ЧПДП (INDO) и ПДДП (NDDO) были разработаны Поплом и соавт. [24]. В наиболее простом из них — методе ППДП (полное пренебрежение дифференциальным перекрытием) отбрасываются все двухэлектронные интегралы, в которых на одном центре встречаются разные АО. В методе ЧПДП (частичное пренебрежение дифференциальным перекрытием) добавляется учет обменных интегралов между АО одного и того же атома. Наиболее полный учет двухэлектронных интегралов достигается в методе ПДДП (пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрытием). Существуют варианты этих методов в спектроскопической параметризации, предназначенные для воспроизведения электронных спектров поглощения — ППДП/С (CNDO/S) [35], ЧПДП/С (INDO/S) [36], либо фотоэлектронных спектров — СПЧПДП (SPINDO) [25]. Позднее Дьюаром был предложен модифицированный вариант метода ЧПДП — МЧПДП/3 (MINDO/3) [26], в котором одноцентровые интегралы отталкивания вычисляются не аналитически (как в исходной версии ЧПДП), а рассматриваются в качестве параметров. Метод МЧПДП/3 стал широко использоваться для расчета геометрии молекул. Отмечалось, однако, что этот метод сильно недооценивает отталкивание неподеленных пар. Впоследствии Дьюаром на

основе приближения ПДДП был разработан более совершенный метод МПДП (MNDO) [27], позволяющий избежать ряда систематических ошибок метода МЧПДП/3 и дающий более точные значения геометрических параметров, теплот образования и энергий ионизации молекул. Одно из важных преимуществ метода МПДП перед МЧПДП/3 состоит в том, что в первом из них фигурируют только параметры индивидуальных атомов, тогда как во втором содержатся также и параметры парных комбинаций атомов. В последние годы Дьюаром был также разработан метод AM1 (*Austun Model 1*) [28], основанный, как и метод МПДП, на приближении ПДДП и устраняющий неспособность методов МПДП и МЧПДП/3 воспроизводить свойства водородных связей.

Простейшим полуэмпирическим методом валентного приближения, в котором полностью пренебрегают межэлектронным отталкиванием, является расширенный метод Хюккеля (PMX) [29], который использовался в ранних работах по исследованию алкенов [5, 10, 46] и впоследствии был вытеснен более совершенными методами.

Вариант приближения НДП, учитывающий только  $\pi$ -электроны и применимый лишь в случае систем с сопряженными связями, реализован в методе Паризера—Парра—Попла (ППП) [30].

В отличие от неэмпирических методов, в полуэмпирических расчетах частично решена проблема корреляционной энергии за счет оптимизации параметров по экспериментальным данным. Поэтому в ряде случаев такие методы как МЧПДП/3, МПДП и AM1 дают более надежные результаты, чем неэмпирические расчеты, даже если в последних используются расширенные базисные наборы. Тем не менее в некоторых задачах используется метод МПДП/K (MNDO/C) [31], в котором проводится вычисление корреляционных поправок (и параметризация учитывает эти поправки). При учете корреляции в полуэмпирических методах с помощью конфигурационного взаимодействия представляют интерес не абсолютные значения рассчитываемых энергий, а их относительные значения в ряду сходных соединений.

Полуэмпирические методы требуют значительно меньше затрат машинного времени, чем неэмпирические, и поэтому широко используются при изучении алкенов достаточно сложного строения.

В неэмпирических расчетах оптимизация геометрии обычно проводится в минимальном базисе ОСТ-3ГФ, в полуэмпирических расчетах для этого могут использоваться разные методы. Иногда процедура оптимизации геометрии алкенов проводится методами молекулярной механики (см., например, [32]). Для задания геометрии больших молекул часто используют также стандартные значения длин связей и валентных углов [22, 33].

### 3. Теорема Купманса

В случае молекул с замкнутыми оболочками, где каждая МО в однодетерминантной волновой функции заполнена двумя электронами, теория молекулярных орбиталей дает простой метод расчета энергии ионизации (ЭИ). В соответствии с теоремой Купманса [34], энергия ионизации равна энергии соответствующей занятой  $MO_{\epsilon_i}$ , взятой с обратным знаком ( $\epsilon_i < 0$ ):

$$ЭИ_i = E_{\text{иона}} - E_{\text{мол}} = -\epsilon_i \quad (1)$$

Теорема Купманса была получена при условии, что образующийся при ионизации молекулярный ион имеет те же геометрические параметры, что и исходная молекула. Поэтому соотношение (1) служит для оценки вертикальных ЭИ и неприменимо для адиабатических ЭИ. Кроме того, при выводе теоремы Купманса предполагается, что в процессе удаления электрона молекулярные орбитали остаются неизменными (приближение «замороженных орбиталей»), т.е. электронная оболочка молекулярного иона описывается теми же орбиталями, что и оболочка исходной молекулы. Таким образом, соотношение (1) не учитывает эффект реорганизации (релаксации)

электронной оболочки молекулярного иона, который понижает энергию иона на величину  $-\Delta E_{\text{реорг}}$  ( $\Delta E_{\text{реорг}} > 0$ ).

В связи с тем, что метод молекулярных орбиталей не учитывает эффекты электронной корреляции, в соотношении (1) следует учесть также энергию корреляции как для молекулы, так и для иона, причем корреляционная поправка сильнее понижает энергию молекулы, чем энергию иона, в котором на один электрон меньше. Таким образом, разность корреляционных энергий иона и молекулы  $\Delta E_{\text{кор}}$  является величиной положительной. С учетом обеих поправок,  $\Delta E_{\text{реорг}}$  и  $\Delta E_{\text{кор}}$  соотношение (1) примет вид:

$$\text{ЭИ}_i = -\epsilon_i - \Delta E_{\text{реорг}} + \Delta E_{\text{кор}}. \quad (2)$$

Как видно, учтенные поправки входят в (2) с противоположными знаками. В случае ионизации валентных электронов  $\Delta E_{\text{реорг}}$  и  $\Delta E_{\text{кор}}$  близки по абсолютной величине и поэтому отчасти компенсируют одна другую, что оправдывает применение теоремы Купманса для валентных электронов. В случае ионизации внутренних электронов  $\Delta E_{\text{реорг}}$  может превышать в десятки раз величину  $\Delta E_{\text{кор}}$ , и в этом случае теорема Купманса неприменима.

В последние годы предприняты попытки улучшить точность оценки энергий ионизации в рамках теоремы Купманса. Так, в [37] развит подход для учета корреляционной поправки к орбитальным энергиям молекулы, основанный на использовании натуральных МО, которые получаются при диагонализации матрицы плотности. Применимость такого подхода, названного авторами расширенным методом Купманса, продемонстрирована на примере расчета ЭИ для ряда атомов [38], а степень точности расширенного метода Купманса проанализирована в работе [39]. Однако этот метод еще не нашел своего применения при расчетах органических молекул.

Приближения, использованные при выводе теоремы Купманса, налагают принципиальные ограничения на ее применимость. Во-первых, соотношение (1) справедливо только для молекул с замкнутыми электронными оболочками, где нет неспаренных электронов. В случае открытых оболочек, где основное состояние молекулы имеет радикальный характер (дублетное либо триплетное состояние), в соотношение (1) должны быть включены молекулярные кулоновские и обменные интегралы для орбиталей, входящих в открытую оболочку [40]. В ряду алкенов основные состояния с открытой оболочкой не встречаются. Во-вторых, теорема Купманса справедлива лишь при одноэлектронной ионизации и неприменима в случае, когда процесс ионизации носит многочастичный характер. В-третьих, теорема Купманса теряет применимость, если возбужденное состояние образующегося при ионизации молекулярного иона не может быть описано в терминах орбитальной модели ионизации и для его описания требуется смешивание нескольких конфигураций одинаковой симметрии в рамках конфигурационного взаимодействия [17]. И, наконец, теорема Купманса не выполняется, если между состояниями молекулярного иона, проявляющимися в ФЭС, имеет место электронно-колебательное взаимодействие, как это наблюдается, например, в случаях полностью дейтерированного этилена [41], тетрафторбутатриена [10] и в некоторых алленах [11, 13, 42—44]. Следует также отметить, что в методе ССП  $X_\alpha$  теорема Купманса не выполняется, так как непосредственное сопоставление одноэлектронных энергий, получаемых в этом методе, с данными ФЭС лишено смысла [45].

Широкое использование теоремы Купманса, несмотря на ее приближенный характер, объясняется ее очевидным преимуществом: в рамках одного ССП-расчета молекулы получают сразу все энергии ионизации. Вместе с тем встречаются работы, где ЭИ алкенов рассчитывались как разность полных энергий основного состояния молекулы и катион-радикальных состояний, для каждого из которых проводится собственный ССП-расчет [21]. При этом для рассчитываемых состояний катиона сохранялась геометрия основного состояния молекулы. Такой метод расчета ЭИ, названный  $\Delta$ ССП-методом; включает, в отличие от теоремы Купманса, учет энергии реорганизации электронной оболочки катиона. Отмечается, однако, что не

для всех рассматриваемых состояний катиона удается достичь сходимости итерационной процедуры ССП [21].

Степень соответствия ЭИ, полученных в рамках теории Купманса, экспериментальным данным зависит от выбранного метода расчета. Разница между  $\text{ЭИ}_{\text{эксп}}$  и  $\text{ЭИ}_{\text{теор}}$  может меняться в разных расчетах от нескольких десятых до нескольких эВ. В некоторых работах [6, 11] проводится сопоставление результатов расчетов ЭИ, полученных разными методами, и отмечается, что наибольшие отличия вычисленных и экспериментальных ЭИ наблюдаются при использовании минимального базиса ОСТ-3ГФ и полуэмпирического метода ППДП/2. В ряде работ [20, 47, 48] рассматривают линейные соотношения между экспериментальными и рассчитанными по теореме Купманса энергиями ионизации:

$$\text{ЭИ}_{\text{эксп}} = K \cdot \text{ЭИ}_{\text{расч}} + a \quad (3)$$

и определяют коэффициент корреляции ( $K$ ) для этих соотношений. При сопоставлении результатов расчета с экспериментом некоторые авторы [17, 49] сдвигают спектр рассчитанных  $\text{ЭИ}_{\text{расч}}$  таким образом, чтобы энергия ионизации ВЗМО совпадала с первой ЭИ.

### III. РЕЗУЛЬТАТЫ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И ЭНЕРГИЙ ИОНИЗАЦИИ АЛКЕНОВ

Вначале будут рассмотрены простейшие алкены — этилен и его производные с различными заместителями при двойной связи, затем гомологи полиенового ряда с различным числом двойных связей и, наконец, кумулены разного строения.

#### 1. Этилены

Электронное строение молекулы этилена исследовано достаточно подробно как экспериментально, так и теоретически, и результаты этих исследований вошли в более ранние обзоры и монографии [1, 2]. Поэтому сошлемся лишь на работу [50], в которой осуществлен наиболее полный и точный неэмпирический расчет молекулы этилена и ее катиона с учетом корреляционных поправок и энергии реорганизации электронной оболочки. Расчет проводился с использованием расширенного двух-экспонентного базиса, дополненного поляризационными  $d$ -функциями и ридберговыми  $s$ - и  $p$ -функциями углерода, а также диффузными —  $d$ -функциями, центрированными в середине связи  $\text{C}—\text{C}$  (всего 52 базисные функции). Для учета корреляционной энергии основного состояния молекулы применяли формализм кластерного разложения волновой функции с разбиением по симметрии. Ионизированные состояния этилена рассчитывали в приближении конфигурационного взаимодействия с учетом двух-, трех- и четырехкратно возбужденных конфигураций. Расчет вертикальных ЭИ, вычисляемых как разность энергий катиона и молекулы, проводился для экспериментальной геометрии этилена в основном состоянии. Отличие вычисленных и экспериментальных ЭИ не превышает 0,3 эВ, рассчитанные интенсивности полос фотоэлектронного спектра также хорошо согласуются с опытными данными. Исследование высокоэнергетических ионизированных состояний этилена обнаружило наличие значительного числа малоинтенсивных сателлитных пиков в области 23—33,5 эВ, большинство из которых отвечают процессам ионизации, сопровождающимся возбуждением с  $\sigma$ - и  $\pi$ -связывающих МО с симметрией  $1b_{3u}$  на  $\pi$ -разрыхляющую МО  $2b_{2g}$ . В работе [50] дана также сводка результатов более ранних неэмпирических расчетов этилена, проведенных с учетом электронной корреляции.

Среди производных этилена наиболее подробно исследованы фторэтилены [51—53]. Согласно сложившимся к настоящему времени представлениям, влияние фтора на электронные свойства олефинов объясняется индуктивным и мезомерным эффектами. Индуктивный эффект связан с большой электроотрицательностью атомов фтора

и состоит в сильной поляризации  $\sigma$ -остова олефина. Мезомерный эффект сводится к отталкивательному взаимодействию неподеленной электронной пары фтора с  $\pi$ -системой, возникающему в результате  $p$ - $\pi$ -сопряжения. Конкурирующее влияние для этих двух эффектов проявляется, в частности, в том, что замещение на фтор одного или нескольких атомов водорода, лежащих в узловой плоскости  $\pi$ -системы алкена, не приводит к существенному сдвигу энергий ионизации  $\pi$ -орбиталей, но вызывает значительный сдвиг (вплоть до 4 эВ) энергий ионизации  $\sigma$ -орбиталей. Это явление, получившее название перфторэффекта, объясняется тем, что эффект стабилизации как  $\sigma$ -, так и  $\pi$ -орбиталей за счет индуктивного влияния фтора компенсируется в случае  $\pi$ -орбиталей дестабилизирующим мезомерным эффектом.

Подробное критическое обсуждение результатов неэмпирических и полуэмпирических расчетов фторэтиленов, опубликованных вплоть до 1986 года, дано в монографии [52], поэтому ограничимся лишь перечислением работ этого периода, уделив основное внимание более поздним исследованиям.

Попытки интерпретации фотоэлектронных спектров фторэтиленов с помощью неэмпирических расчетов были предприняты в работах [14, 18, 20, 54]. С этой целью проводился расчет в двухэкспонентном базисе для монофторэтилена [18], а также тетрафторэтилена без оптимизации геометрии [20] и с ее оптимизацией [54]. Монофторэтилен рассчитывался также с использованием базисов ОСТ-3ГФ и 4-31 ГФ [14]. Расчет энергий ионизации фторэтиленов с привлечением полуэмпирических методов ССП проводился в работах [19, 49, 55, 56]. В [19] методом ППП рассчитаны первые ЭИ для моно-, ди- и трифторэтиленов, тетрафторэтилен рассчитан методом ППДП/С в [49]. Расчет ЭИ для всех фторэтиленов в приближениях ППДП и ЧПДП выполнен в [55, 56], метод ППДП/2 использовался также в работе [57], при этом отмечалось, что данный метод дает удовлетворительное согласие с экспериментом лишь для первых двух ЭИ фторэтиленов.

Наиболее полный неэмпирический расчет всего ряда фторэтиленов проведен в работе [21], где использован двухэкспонентный базисный набор и проведена полная оптимизация геометрии молекул. Вертикальные энергии ионизации определялись двумя способами — в рамках теоремы Купманса и методом ССП, т.е. как разность самосогласованных энергий молекулы и катиона. Во втором случае для основного и каждого из возбужденных состояний катиона проводился отдельный ССП-расчет (с сохранением геометрии молекулы), и таким образом учитывалась энергия реорганизации электронной оболочки. Величины энергий ионизации, полученные по теореме Купманса, оказываются выше, а вычисленные методом ССП — ниже соответствующих экспериментальных значений, поэтому окончательный результат для ЭИ определялся как среднее арифметическое этих двух теоретических величин, чем достигалось лучшее согласие с экспериментом. На основании полученных расчетных результатов, а также данных наиболее детального исследования фторэтиленов методом ФЭС [57], авторами [21] сделано надежное отнесение полос фотоэлектронных спектров этих соединений.

Первая полоса ФЭ-спектров фторэтиленов по данным как расчета, так и эксперимента формируется в результате удаления электрона с ВЗМО, являющейся  $\pi$ -(C=C)-орбиталью с разрыхляющим вкладом атомов фтора. В монофторэтилене ЭИ<sub>2</sub> относится к верхней занятой  $\sigma$ -МО, разрыхляющей для связей C—C и C—F и связывающей для C—H-связей, а ЭИ<sub>3</sub> —  $\sigma$ -связывающей МО, локализованной на связях C—C и C—H. Такое отнесение совпадает с выводами анализа ФЭ-спектра этого соединения [57]. По данным расчета на одна из МО в CHF=CH<sub>2</sub> не имеет характера чистой неподеленной электронной пары фтора.

В 1,1-дифторэтилене ЭИ<sub>2</sub> отвечает связывающей  $\sigma$ -МО симметрии, локализованной на C—H-связях. Сделан вывод, что третья полоса, отнесение которой вызвало трудности в ранних работах, формируется двумя МО: связывающей  $\sigma$ -(C—C)-орбиталью  $a_1$  и орбиталью  $b_2$ , которую можно рассматривать как комбинацию неподеленных пар атомов фтора. По данным расчета четвертая полоса отнесена к  $\pi$ -МО  $a_2$ ,



представляющей собой разрыхляющую комбинацию  $p_\pi$ -орбиталей атомов фтора. В область пятой полосы попадают два ионизационных перехода, один из которых отвечает  $\sigma$ -МО  $a_1$ , разрыхляющей для С—С-связи и связывающей для связей С—F и С—Н, а другой — связывающий  $\pi$ -МО с вкладом атомов фтора.

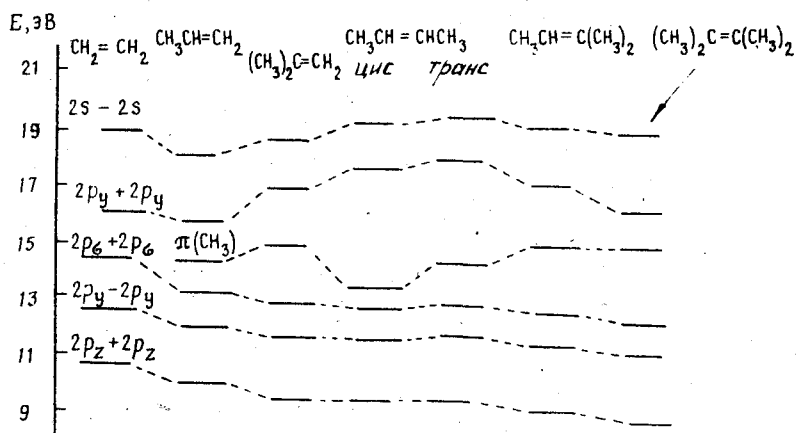
*цис*-, *транс*-Изомеры 1,2-дифторэтилена характеризуются близким сходством ФЭ-спектров (энергии ионизации, полученные из этих спектров, совпадают в пределах ошибки эксперимента, кроме ЭИ<sub>3</sub>, которая меняется на 0,2 эВ). Характеристическими отличиями обладает лишь колебательная структура второй полосы, которая, как предполагалось в [57], в обоих изомерах формируется двумя МО. Авторы [21], однако, пришли к выводу, что если в *цис*-изомере эта полоса действительно отвечает двум  $\sigma$ -МО  $a_1$  и  $b_2$ , то в *транс*-изомере ей соответствует только одна  $\sigma$ -МО  $a_g$ . При этом с помощью анализа заселенностей связей, выявляющего связывающий либо разрыхляющий характер этих МО, удалось объяснить различия в колебательной структуре второй полосы изомеров. По данным расчета, ЭИ<sub>2</sub> и ЭИ<sub>3</sub> в обоих изомерах отвечают двум  $\sigma$ -МО, имеющим соответственно разрыхляющий вклад С—F- и С—С-связей. ЭИ<sub>4</sub> в *цис*-изомере и ЭИ<sub>5</sub> в *транс*-изомере отвечают разрыхляющей  $\pi$ -(С=С)-орбитали со связывающим вкладом атомов фтора, а ЭИ<sub>4</sub> в *транс*-изомере и ЭИ<sub>5</sub> в *цис*-изомере соответствуют  $\sigma$ -МО, связывающей для связей С—F и С—Н и разрыхляющей для С—С-связи; ЭИ<sub>6</sub> в обоих изомерах отвечает связывающей  $\pi$ -МО. Как и в случае монофторэтилена, в 1,2-дифторэтилене ни одна из МО не может быть строго отнесена к неподеленной паре фтора.

В случае трифторэтилена теорема Купманса и метод ДССП приводят к разному орбитальному отнесению полос ФЭ-спектра (с экспериментальными данными лучше согласуются величины ЭИ, полученные методом ДССП). Поэтому природа полос не обсуждается, а приводится лишь последовательность энергий МО, в соответствии с которой ЭИ<sub>2</sub> и ЭИ<sub>4</sub> отвечает двум  $\sigma$ -МО — связывающей в случае ЭИ<sub>4</sub> и с разрыхляющим вкладом С—F-связей в случае ЭИ<sub>2</sub>. Разрыхляющей комбинации неподеленных пар атомов фтора фрагмента CF<sub>2</sub> соответствует ЭИ<sub>3</sub>; ЭИ<sub>5</sub> и ЭИ<sub>6</sub> отвечают  $\pi$ -МО с основными вкладами атомов фтора.

В ФЭ-спектре тетрафторэтилена экспериментальное отнесение известно только для первой полосы [57], интерпретация природы остальных полос без привлечения расчетов затруднена наличием большого числа близлежащих ионизационных переходов. Для CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub> теорема Купманса и ДССП-расчет дают одинаковое орбитальное отнесение ЭИ. По этим данным ЭИ<sub>2</sub> соответствует  $\sigma$ -МО  $a_g$  с разрыхляющим вкладом связи С—F, ЭИ<sub>3</sub> и ЭИ<sub>4</sub> отнесены соответственно к  $\sigma$ -МО  $b_{3g}$  и  $b_{2u}$ , которые в некотором приближении могут рассматриваться как комбинации неподеленных пар атомов фтора; ЭИ<sub>5</sub> и ЭИ<sub>6</sub> связаны с  $\pi$ -МО, состоящими из  $p_\pi$ -орбиталей фтора.

Полуэмпирический расчет фторэтиленов (кроме CF<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>) проводился в работе [58], где использовался метод МРЧПДП/С — модифицированный вариант приближения ЧПДП/С, в котором одноцентровые обменные интегралы учитываются лишь в валентных АО и отбрасываются для ридберговских 3s- и 3p-АО. Полученный порядок следования  $\pi$ - и  $\sigma$ -МО такой же, что и в [21]. Отличие от экспериментальных значений для первой ЭИ составляет 0,5—1,1 эВ, обсуждение остальных ЭИ не проводилось.

Теоретическое изучение ФЭ-спектров фторхлорэтиленов предпринято в работе [17], где для неэмпирического расчета CH<sub>2</sub>=CFCl, CF<sub>2</sub>=CHCl, CF<sub>2</sub>=CFCl и CF<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub> использовался базис 6-31 ГФ, включающий 4s- и 4p-АО для Cl, 3s- и 3p-АО для C и 2s-АО для H. Использовались экспериментальная либо оптимизированная геометрия молекул. Энергии ионизации определялись по теореме Купманса, при этом для каждой молекулы шкала вычисленных ЭИ сдвигалась так, чтобы теоретические и экспериментальные значения ЭИ совпадали. Полученные таким образом значения ЭИ хорошо согласуются с экспериментом. Во всех рассчитанных молекулах ЭИ



Корреляционная диаграмма энергетических уровней МО алкенов

отвечает верхней занятой  $\pi$ -МО, имеющей разрыхляющий вклад  $p_{\pi}$ -АО атомов хлора (участие Cl в формировании ВЗМО подтверждается анализом колебательной структуры первой полосы). ЭИ<sub>2</sub> соответствует верхней занятой  $\sigma$ -МО, локализованной на связях C—C и CCl, а ЭИ<sub>3</sub>-комбинации  $p_{\pi}$ -АО атомов хлора. Дано орбитальное отнесение и для остальных ЭИ, рассчитанных вплоть до 22 эВ. Сделан вывод о том, что ионизация внутренних электронов галоидэтиленов в области 20—75 эВ не может быть описана в терминах орбитальной модели.

Сопоставление ФЭ-спектров моно-, ди-, три- и тетраметилэтиленов проведено в работе [7], где для отнесения ЭИ выполнен квантовохимический расчет методом групповых орбиталей. Результаты расчета представлены в виде корреляционной диаграммы энергетических уровней МО (рисунок), из которой видно, что введение одного метильного заместителя в этилен приводит к дестабилизации этиленовых МО, что связано с переносом электронной плотности с  $\text{CH}_3$ -группы на эти МО.

Дальнейшее увеличение числа замещающих  $\text{CH}_3$ -групп усиливает это дестабилизирующее влияние для первых трех ЭИ. В приближении групповых орбиталей четвертая ЭИ во всех метилэтиленах отнесена к  $\pi$ -уровню  $\text{CH}_3$ -группы. Характер изменения пятой и шестой ЭИ под влиянием замещения оказывается более сложным, чем для первых трех ЭИ.

Влияние цианогрупп на величину первой ЭИ в этилене рассмотрено в работе [46], где для анализа характера ВЗМО моно-, ди-, три- и тетрацианоэтилена использовалось приближение Хюккеля. Последовательное увеличение числа групп CN ( $n$ ) вызывает аддитивное возрастание первой ЭИ, которое хорошо описывается соотношением

$$\text{ЭИ} = 10,52 + 0,32n.$$

Воздействие цианогруппы на ЭИ<sub>1</sub> объясняется совместным проявлением как индуктивного эффекта, где эта группа выступает в роли электроноакцептора, так и эффекта сопряжения, возникающего, как показано, в результате смешивания ВЗМО этилена с  $\pi$ -НСМО группы  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Объяснен также механизм совместного влияния на ЭИ<sub>1</sub> метильного заместителя и цианогруппы, проявляющегося в том, что  $\beta$ -метилирование моноцианоэтилена (акрилонитрила) сильнее снижает ЭИ<sub>1</sub> (на 0,69 эВ), чем  $\alpha$ -метилирование (0,55 эВ). Дело в том, что орбитали  $\text{CH}_3$ -группы сильнее взаимодействуют с  $\pi$ -системой в  $\beta$ -положении, так как коэффициент ВЗМО больше для  $\beta$ -углерода, чем для  $\alpha$ -углерода. В то же время эффект введения второй цианогруппы сильнее в  $\alpha$ -положении (0,46 эВ), чем в  $\beta$ -положении (0,23 эВ), что объясняется меньшей чувствительностью индуктивного эффекта по сравнению со сверхсопряжением к величине коэффициента ВЗМО у замещенного атома углерода. На примере

критононитрила продемонстрировано дестабилизирующее влияние ацетогруппы на положение ВЗМО.

В работе [59] исследовано влияние мезомерного и индуктивного эффектов заместителей на первую ЭИ этилена на примерах моно- и 1,2-дизамещенных этиленов с  $\pi$ -донорными заместителями — F, Cl, Br, I,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{SCH}_3$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  и монозамещенных этиленов с  $\pi$ -акцепторными заместителями —  $\text{CHO}$ ,  $\text{COCH}_3$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{NO}_2$ . Использовано приближение групповых (фрагментных) орбиталей (МО ЛКФО), в котором ВЗМО замещенного этилена представляется в виде линейной комбинации ВЗМО этилена и либо  $\pi$ - либо  $p$ -орбитали заместителя X:

$$\Psi_{\text{CH}_2=\text{CHX}} = a_1 \Psi_{\text{CH}_2=\text{CH}_2} + a_2 \Psi_{\text{X}}.$$

Коэффициенты  $a_1$  и  $a_2$  характеризуют вклады  $\pi$ -МО этилена и  $\pi$ -МО заместителя в объединенную орбиталь. В таком представлении мезомерный эффект (т.е.  $\pi$ -сопряжение) заместителя учитывается автоматически. Индуктивное влияние заместителя X на ЭИ трактуется авторами [59] как результат электростатического взаимодействия делокализованного по  $\pi$ -системе положительного заряда, возникающего в при удалении электрона из молекулы, с диполем фрагмента  $\text{C}-\text{X}$ . В качестве параметра, характеризующего индуктивный эффект заместителя X, использовали вертикальную ЭИ соединения  $\text{HX}$ . Значения ЭИ, вычисленные таким образом, для моно- и дизамещенных этиленов, отличаются от экспериментальных не более чем на 0,2 эВ. Сделан вывод, что резонансным эффектом нитрогруппы можно пренебречь из-за значительного отличия энергий ВЗМО и НСМО этой группы по энергии ВЗМО этилена.

Исследование влияния  $\sigma$ - $\pi$ -сопряжения, индуктивного эффекта и  $p_\pi-d_\pi$ -взаимодействия на первую ЭИ в монозамещенных этиленах с кремнийорганическими заместителями  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_2\text{SiH}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  проведено в работе [60]. Энергии ионизации рассчитывали по теореме Купманса полуэмпирическим методом ППДП/2 с использованием  $sp$ - и  $spd$ -базисов. Вклад  $\sigma$ - $\pi$ -сопряжения ( $\delta\text{ЭИ}_{\sigma,\pi}$ ) в величину изменения ЭИ этилена под влиянием заместителя  $\Delta\text{ЭИ}$  оценивали по теории возмущений, а вклад  $p_\pi-d_\pi$ -взаимодействия ( $\delta\text{ЭИ}_{p,d}$ ) — по разности энергий ВЗМО замещенной молекулы, рассчитанных в  $spd$ - и  $sp$ -базисах (при расчете в  $sp$ -базисе влияние  $d$ -орбиталей не учитывается). Вклад индуктивного эффекта определяли по остатку, вычитая из  $\Delta\text{ЭИ}$  величины  $\delta\text{ЭИ}_{\sigma,\pi}$  и  $\delta\text{ЭИ}_{p,d}$ . Сделан вывод, что в большинстве производных этилена  $\sigma$ - $\pi$ -сопряжение преобладает над другими эффектами. Величина  $p_\pi-d_\pi$ -взаимодействия убывает в ряду  $\text{SiH}_3 > \text{SiH}(\text{CH}_3)_2 > \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , т.е. с увеличением числа  $\text{CH}_3$ -групп у атома кремния.  $\sigma$ - $\pi$ -Сопряжение убывает в ряду  $\text{C}(\text{CH}_3)_3 > \text{Si}(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_3 > \text{SiH}_3$ , а индуктивный эффект — в ряду  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3 > \text{SiH}_3 > \text{CH}_3 > \text{C}(\text{CH}_3)_3$ , что согласуется с концепцией электроотрицательности заместителей.

Теоретическому изучению этиленов с циклическими заместителями посвящены работы [33, 61—64]. В [61] с помощью ФЭС и расчетов методом ППДП/2 исследовано влияние заместителей F, Cl,  $\text{CH}_3$  и  $\text{OCH}_3$  в мета- и орто-положениях на энергии ионизации стирола. Расчеты осуществлялись с использованием стандартных значений длин связей и валентных углов. ФЭ-спектры стирола и его производных в области 8—11 эВ обнаруживают три хорошо разрешенных полосы, которые, по данным расчета, соответствуют  $\pi$ -МО, возникающим в результате взаимодействия одной из двух вырожденных бензольных МО  $e_{1g}$ -типа и  $\pi$ -МО винила ( $\pi_1$ - и  $\pi_3$ -МО), и второй вырожденной  $e_{1g}$ -МО бензола, не взаимодействующей с винилом ( $\pi_2$ -МО). Влияние индуктивного эффекта заместителей изучалось по изменению величины ЭИ<sub>2</sub> отвечающего ионизации  $\pi_2$ -МО, которая не входит в сопряжение с  $\pi$ -системой винила; максимальный индуктивный эффект проявляется у атома F; ЭИ<sub>1</sub> и ЭИ<sub>3</sub> подвергаются действию как индуктивного, так и резонансного эффектов. Разница ЭИ<sub>3</sub> — ЭИ<sub>1</sub> колеблется незначительно около 1,93 эВ, что говорит о похожем действии заместителей на  $\pi_1$ - и  $\pi_3$ -МО. Резонансный эффект заместителей оценивался из раз-

ницы между ЭИ<sub>1</sub> и ЭИ<sub>2</sub>. Для пара-замещенных стиролов эта разница больше, чем для мета-замещенных; наибольший резонансный эффект наблюдается для заместителя ОСН<sub>3</sub>.

Влияние Cl, NH<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub> на ЭИ в *транс*-2,2-дизамещенных стильбенах исследовано в [62]. Рассматривались производные, содержащие одинаковые заместители в орто-положениях фенильных фрагментов. Присутствие NH<sub>2</sub>-группы приводит к значительному понижению всех ЭИ в стильбене (1,0 эВ для ЭИ<sub>1</sub>), а присутствие NO<sub>2</sub>-группы — к значительному повышению всех ЭИ (0,9 эВ для ЭИ<sub>1</sub>), что объясняется сильным индуктивным эффектом этих заместителей. Присутствие Cl приводит к некоторому понижению энергий ионизации стильбена (0,2 эВ для ЭИ<sub>1</sub>). Отнесение полос ФЭ-спектров, сделанное на основе расчетов ЭИ методом Хюккеля, позволило, в частности, идентифицировать полосы, относящиеся к ионизации неподеленных пар атомов хлора в 2,2-дихлорстильбене (11,19 и 11,53 эВ) и 2-амино-2-хлорстильбене (11,03 и 11,52 эВ).

В [33] полуэмпирический метод ЧПДП/С использован для интерпретации ФЭ-спектров стильбена, α-цианостильбена, 2-стирилтиофена и α-цианостирилтиофена. Для фенильного фрагмента задавалась идеализированная геометрия, для тиенильного — экспериментальная геометрия. Как показал расчет, первые пять ЭИ в этих соединениях связаны с МО, состоящими из комбинации π-орбитали 1e<sub>1g</sub> бензола, π-орбиталей 1a<sub>2</sub> и 2b<sub>1</sub> тиофена и π-МО этилена с возмущающим действием цианогруппы. Дважды вырожденные π-МО C≡N-группы лежат слишком глубоко по энергии и в эту комбинацию не входят, поэтому влияние цианогруппы сводится к индуктивному и стерическому эффектам. Первая полоса в ФЭ-спектрах цианопроизводных и 2-стирилтиофена формируется при ионизации делокализованной π-МО, являющейся разрыхляющей комбинацией b<sub>1</sub>-МО бензола и π-МО этилена. Вторая полоса отвечает трем МО, локализованным на бензольных циклах. Третья полоса отвечает π-МО этиленовой связи. Расчет хорошо передает разницу между ЭИ<sub>1</sub> и ЭИ<sub>2</sub>.

В [63] с помощью полуэмпирического метода AM1 исследован 3-винил-3-метилциклопропен (I), а также его α-метил- (II) и β-метил-замещенные (III) производные. Расчет проводился с полной оптимизацией геометрических параметров для разных значений двугранного угла θ между плоскостями этиленового и циклопропенового фрагментов (θ = 0, 60, 90, 120, 128°). В молекуле (III) на потенциальной кривой как функции θ обнаружен один минимум, а в (I) и (II) — два минимума. По данным расчета, ЭИ в (I) отвечает ионизации циклопропеновой π-(C=C)-МО, тогда как в (II) и (III) — ионизации этиленовой связи. Присутствие метильного заместителя у этиленовой связи приводит к снижению ЭИ<sub>1</sub>, причем эффект одной CH<sub>3</sub>-группы, введенной в α-положение, оказывается сильнее, чем влияние на ЭИ<sub>1</sub> двух CH<sub>3</sub>-групп, введенных в β-положение.

## 2. Полиены

Теоретическому изучению электронного строения и ФЭ-спектров полиенов посвящено значительное число работ. В некоторых из них исследуются отдельные соединения — бутадиен [65, 66], гексатриен [66], октатетраен [12], в других изучаются общие закономерности в полиеновом ряду [22, 67]. Влияние заместителей прослежено на примерах моно- и полиметилзамещенных бутадиенов [8, 32, 67] и декапентаена с различными заместителями у атомов C(5) и C(6) [68].

По данным неэмпирического расчета в сгруппированном двухэкспонентном базисе первая полоса ФЭ-спектра бутадиена отвечает π-ВЗМО b<sub>g</sub>, а вторая полоса — следующей занятой π-МО a<sub>u</sub> [66], такой же результат получен в двухэкспонентном базисе, дополненном двумя диффузными p-функциями углерода [65]. В обоих расчетах первые две ЭИ совпадают с экспериментальными значениями в пределах 0,05–0,2 эВ. Такое же отнесение полос дает и полуэмпирический метод СПЧПДП [67]. В [66] рассчитаны также первые три ЭИ гексатриена (отличие от опытных значений

$\sim 0,1$  эВ) и сделан вывод, что первые три полосы ФЭ-спектра этого соединения относятся к  $\pi$ -типу, по расчетам же методом СПЧПДП третья полоса относится к  $\sigma$ -типу [67]. В [67] проведен сравнительный анализ орбитальной структуры *цис*- и *транс*-изомеров гексатриена (метод СПЧПДП). Геометрия *транс*-изомера (симметрия  $C_{2h}$ ) задавалась на основе электронографических данных, в *цис*-изомере ( $C_{2v}$ ) использовались те же длины связей, что и в *транс*-изомере. Для всех девяти рассчитанных ЭИ получено хорошее согласие с экспериментом. При *цис-транс*-переходе энергии всех трех занятых  $\pi$ -МО практически не меняются (так же, как и экспериментальные ЭИ). Иная картина наблюдается при этом переходе на трех верхних занятых  $\sigma$ -МО  $9b_2$ ,  $10a_1$  и  $9a_1$ , две из которых ( $10a_1$  и  $9a_1$ ) поднимаются по энергии, а третья ( $9b_2$ ) — опускается, что приводит в *транс*-изомере к значительному сужению энергетического интервала, в котором лежат эти орбитали. Этот результат расчета позволил объяснить отличия в форме ФЭ-спектров изомеров гексатриена в области 12 эВ, где в случае *цис*-изомера наблюдается широкий промежуток между полосами ( $\sigma$ -МО лежат в широком интервале), который отсутствует в спектре *транс*-изомера ( $\sigma$ -МО лежат в узком интервале). Сделан вывод, что причиной энергетического сдвига  $\sigma$ -МО в изомерах гексатриена является взаимодействие через пространство  $\sigma_{CH}$ -и  $\sigma_{CC}$ -связей, которое в *цис*-изомере стабилизирует орбитали с симметрией  $a_1$  и дестабилизирует  $b_2$ -орбитали. На основании расчетов неэмпирическим методом с использованием минимального базиса ОСТ-3ГФ и методом СПЧПДП сделан вывод, что первые три ЭИ в октатриене относятся к МО  $\pi$ -типа [12].

В работе [22] проведен расчет полиенов  $C_{2n}H_{2n+2}$  с  $n = 1 \div 6$  дискретно-вариационным методом  $X_\alpha$  с использованием двухэкспонентного базиса и базиса хартри-фоковских АО. Для первых членов полиенового ряда ( $n = 1 \div 3$ ) использовали экспериментальную геометрию, для остальных молекул — идеализированную геометрию. Значения первой ЭИ бутадиена, гексатриена и октатриена, полученные в двухэкспонентном базисе, отличаются от экспериментальных не более чем на 0,2 эВ (для  $C_{10}H_{12}$  и  $C_{12}H_{14}$  данные ФЭС отсутствуют). Отклонения остальных ЭИ от экспериментальных значений составляют в среднем  $\sim 0,5$  эВ для двухэкспонентного базиса и  $\sim 1$  эВ для хартри-фоковского базиса. Во всех полиенах, согласно расчетам, верхний уровень  $\sigma$ -типа ( $a_n$  или  $b_n$ ) лежит вблизи нижнего уровня  $\pi$ -типа ( $a_n$  или  $b_n$ ). Высказано предположение, что для длинных полиеновых цепей можно ожидать либо небольшое перекрывание  $\sigma$ - и  $\pi$ -зон в ФЭ-спектре, либо эти зоны будут разделены небольшой щелью в несколько десятых эВ [22, 69].

Для теоретического исследования влияния метильных заместителей на  $\pi$ -полосы ФЭ-спектра полиена авторы [67] использовали модель, в которой  $\pi$ -МО полиена представляется в виде линейной комбинации связывающих орбиталей (ЛКСО) отдельных  $\pi$ -связей (показано, что смешивание связывающих и разрыхляющих орбиталей  $\pi$ -связей приводит к неверным результатам при расчете ЭИ), а влияние метильного заместителя на  $\pi$ -систему полиена рассматривается как индуктивное и гиперконъюгационное возмущение в рамках метода Хюккеля, при этом  $CH_3$ -группа описывается двумя вырожденными псевдо- $\pi$ -орбиталями, построенными из  $\sigma$ -орбиталей  $C-H$ -связей. Эта простая и наглядная модель позволяет воспроизводить  $\pi$ -ЭИ с хорошей точностью (для гексатриена, например, с точностью не хуже 0,1 эВ) и приводит естественным образом к правилу сумм, согласно которому сумма изменений всех  $\pi$ -ЭИ  $\left( \sum_i \delta \text{ЭИ}_i^{\pi} \right)$  в полиене под влиянием  $CH_3$ -группы есть величина постоянная для всего

полиенового ряда и равная  $\delta$  ЭИ для этилена (0,78 эВ). Справедливость правила сумм продемонстрирована на примере монометилзамещенных бутадиена и гексатриена. Из сопоставления экспериментальных и рассчитанных в рамках модели ЛКСО энергий ионизации для моно-, ди- и тетраметилбутадиенов показано, что правило сумм соблюдается, если замещающие  $CH_3$ -группы находятся при разных двойных связях,

т.е. в этом случае сохраняется аддитивность влияния  $\text{CH}_3$ -групп на  $\pi$ -ЭИ. Если же замещение происходит при одной и той же двойной связи, то удельная величина  $\sum \delta\text{ЭИ}_i^*$ , пересчитанная на одну  $\text{CH}_3$ -группу, уменьшается с ростом степени замещения, например, в ряду  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$  (0,78 эВ),  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$  (0,69 эВ),  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  (0,64 эВ),  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$  (0,61 эВ),  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$  (0,55 эВ). Показано, что концевые метильные заместители в полиене не изменяют величину зазора между  $\text{ЭИ}_1$  и  $\text{ЭИ}_2$ . Замещение на  $\text{CH}_3$ -группы в срединных положениях приводит к сближению  $\text{ЭИ}_1$  и  $\text{ЭИ}_2$ , что объясняется, как это продемонстрировано на примере бутадиена, взаимодействием через пространство псевдо- $\pi$ -орбиталей  $\text{CH}_3$ -группы в положениях 2 или 3 с  $\pi$ -орбиталью вицинальной (незамещенной) двойной связи. Учет этого взаимодействия в модели ЛКСО показывает, что в полиене оно стабилизирует ВЗМО и дестабилизирует следующую за ней занятую  $\pi$ -МО. Этот же вывод сделан в работе [8], где изучение влияния метильных заместителей расширено на неплоские случаи, когда в полиене происходит вращение вокруг одинарной связи  $\text{C}-\text{C}$ . Был исследован тетраметилбутадиен, содержащий у каждого атома углерода по одной метильной группе. Такая структура существует в виде трех изомеров — (*E*, *E*), (*E*, *Z*) и (*Z*, *Z*) и может рассматриваться как два идентичных фрагмента, взаимодействующих через одинарную связь  $\text{C}(2)-\text{C}(3)$  и повернутые относительно этой связи на угол  $\theta$ . Тогда в первом приближении теории возмущений величина зазора  $\Delta\text{ЭИ} = \text{ЭИ}_2 - \text{ЭИ}_1$  зависит от  $\theta$  по формуле:

$$\Delta\text{ЭИ} = \Delta\text{ЭИ}_0 - \cos\theta, \quad (4)$$

где  $\Delta\text{ЭИ}_0$  — величина  $\Delta\text{ЭИ}$  для плоского случая, когда  $\theta = 0$ . Эта зависимость  $\Delta\text{ЭИ}$  от  $\theta$  подтверждена неэмпирическим расчетом в минимальном базисе ОСТ-ЗГФ на примере незамещенного бутадиена. Используя значения  $\text{ЭИ}$ , найденные из ФЭ-спектров и соотношения (4), авторы [8] получили оценочные величины  $\theta$  для изомеров: (*E*, *E*)  $0 \pm 30^\circ$ , (*E*, *Z*)  $80 \pm 15^\circ$ , (*Z*, *Z*)  $80 \pm 105^\circ$ . В работе [32] на основе расчетов методом молекулярной механики и полуэмпирическим методом  $\text{AM}_1$  показано, что *Z*-конформер 1,3-дизамещенного бутадиена (2-метил-1,3-пентадиена) существует преимущественно в скрученной форме, а *E*-конформер — в плоской форме. Это позволило объяснить различия в ФЭ-спектрах *Z*- и *E*-конформеров. Отмечено, что метод  $\text{AM}_1$  переоценивает стерическое взаимодействие между  $\text{CH}_3$ -группами 1, 3 и недооценивает стабилизацию  $\pi$ -системы за счет резонансного эффекта.

Влияние электронодонорных и электроноакцепторных заместителей на энергии ионизации полиенов теоретически исследовано в [68] на примере 5,6-дизамещенных декапентаенов ( $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{X}_2$ ). Расчеты проводили дискретно-вариационным методом  $X_\alpha$  с использованием базиса хартри-фоковских АО. Для углеводородного скелета молекулы использована идеализированная геометрия. Геометрические параметры для заместителей и связи  $\text{C}-\text{X}$  выбраны на основе данных эксперимента либо неэмпирических расчетов. В незамещенном полиене  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$  набор валентных  $\sigma$ -уровней расположен по энергии ниже набора  $\pi$ -уровней. Введение Li как сильного  $\sigma$ -донора приводит к дестабилизации  $\sigma$ -уровней, которые, вследствие этого попадают в область  $\pi$ -уровней. Как более слабый  $\sigma$ -донор BeH не приводит к перекрыванию  $\sigma$ - и  $\pi$ -наборов МО,  $\text{ЭИ}_1$  в BeH-полиене практически совпадает с  $\text{ЭИ}_1$  в  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ . Введение F как  $\sigma$ -акцептора снижает  $\text{ЭИ}_1$  всего на 0,1 эВ. Характер взаимодействия  $\text{NH}_2$ -группы, являющейся  $\pi$ -донором, с  $\pi$ -системой полиена зависит от ее поворота относительно плоскости полиена:  $2p_\pi$ -АО азота входит в сопряжение с  $\pi$ -системой  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ , когда  $\text{NH}_2$ -группа лежит в плоскости полиена, и взаимодействует с  $\sigma$ -системой, когда плоскость  $\text{NH}_2$ -группы перпендикулярна плоскости

полиена. В первом случае указанное взаимодействие приводит, как показывает расчет, к уменьшению ЭИ<sub>1</sub> на 1,2 эВ, во втором случае — ЭИ<sub>1</sub> практически не меняется. При введении ВН<sub>2</sub>, который действует как  $\pi$ -акцептор, ЭИ<sub>1</sub> почти не меняется, если ВН<sub>2</sub> расположен в плоскости полиена, и уменьшается на 0,4 эВ, если плоскости ВН<sub>2</sub> и полиена взаимно перпендикулярны.

### 3. Кумулены

Простейшим представителем кумуленового ряда является аллен  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ , в котором присутствуют две взаимно перпендикулярные  $\pi$ -системы, между которыми нет сопряжения;  $\text{CH}_2$ -группы также лежат во взаимно перпендикулярных плоскостях. Молекула аллена относится к группе симметрии  $D_{2d}$ , которая обладает двумерным неприводимым представлением и порождает двукратно вырожденные МО  $e$ -типа. В частности, в соответствии с неэмпирическими [23, 70] и полумэмпирическими [15] расчетами, дважды вырожденными в аллене являются  $\pi$ -ВЗМО  $1e$  и следующая за ней  $\sigma$ -МО  $2e$ , ВЗМО распадается на две МО, каждая из которых локализована в одном из фрагментов  $\text{CH}_2=\text{C}$  и представляет собой разрыхляющую комбинацию  $\pi$ -орбитали  $\text{C}=\text{C}$ -связи с псевдо- $\pi$ -орбиталью  $\text{CH}_2$ -группы [16]. К группе симметрии  $D_{2d}$  относятся и все другие гомологи кумуленового ряда с четным числом двойных связей, например, пентатетраен  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ ,  $\pi$ -ВЗМО которого также является дважды вырожденной [15]. Как показывает анализ первой полосы ФЭ-спектров, это вырождение снимается в катион-радикалах аллена [23] и пентатетраена [15] в результате геометрических искажений, возникающих при ионизации молекулы и понижающих ее симметрию (эффект Яна-Теллера). Так, например, снятие вырождения ВЗМО в аллене приводит к расщеплению первой полосы ФЭ-спектра на два пика с ЭИ 10,0 и 10,6 эВ [23]. Простая молекулярно-орбитальная модель показывает, что это расщепление является результатом крутильной деформации, понижающей симметрию алленового катион-радикала с  $D_{2d}$  до  $D_2$  [72]. Кумулены с нечетным числом двойных связей относятся к группе симметрии  $D_{2h}$  и не содержат МО, вырожденных по симметрии. Однако и в этом случае при ионизации могут возникать искажения в молекуле, понижающие ее симметрию, как на это, например, указывают данные оптимизации геометрии катион-радикала бутатриена  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$  в базисе ОСТ-3ГФ [75].

Рассматривая  $\pi$ -электронное строение кумуленов, различают изолированные этиленоподобные  $\pi$ -орбитали ( $2e$  в аллене,  $2b_{3u}$  в бутатриене) и бутадиеноподобные четырехцентровые  $\pi$ -МО, являющиеся комбинациями двух этиленовых орбиталей — связывающей ( $1b_{2u}$  в бутатриене,  $2e$  в пентатетраене) и разрыхляющей ( $1b_{3g}$  в бутатриене,  $3e$  в пентатетраене) [15]. В ряду этилен—аллен—бутатриен наблюдается постепенная дестабилизация изолированной  $\pi$ -МО (и понижение соответствующих ЭИ), что объясняется дестабилизирующим воздействием  $\text{CH}_2$ -группы, носящим характер сверхсопряжения [15]. Наиболее сильно это воздействие проявляется в бутатриене, где  $\text{CH}_2$ -группы лежат в одной плоскости и обе взаимодействуют с  $\pi$ -МО центральной  $\text{C}=\text{C}$ -связи. При переходе от бутатриена к пентатетраену, где изолированные  $\pi$ -МО уже не встречаются, дестабилизирующее действие псевдо- $\pi$ -орбиталей  $\text{CH}_2$ -групп ослабевает. В целях интерпретации ФЭ-спектра аллена привлекались как неэмпирические расчеты с использованием минимального базиса ОСТ-3ГФ [13, 15], базиса 4-31 ГФ [16], двухэкспонентного базиса [5, 23], так и полумэмпирические расчеты методом СПЧПДП [15]. Наиболее точный расчет молекулы аллена с использованием экспериментальной геометрии, проведенный в сгруппированном двухэкспоненциальном базисе с включением поляризационных  $d$ -функций углерода и учитывающий корреляционные поправки методом функций Грина, показывает, что первая полоса ФЭ-спектра (обнаруживающая ян-теллеровское расщепление) отвечает  $\pi$ -ВЗМО  $1e$ . Вторая полоса (14—16 эВ) формируется ионизационными переходами с двух  $\sigma$ -МО —  $2e$  и  $2b_2$ ,

а третья полоса соответствует  $\sigma$ -МО  $2a_1$  [23]. Из расчетов по методу СПЧПДП [15] получено аналогичное отнесение полос.

Квантовохимические расчеты [10, 15, 23, 73] показывают, что  $\pi$ -система бутатриена состоит из двух бутадиеноподобных МО  $1b_{2u}$  и  $1b_{2g}$ , узловая плоскость которых совпадает с плоскостью молекулы, и МО  $2b_{3u}$ , локализованной на центральной связи C=C и расположенной в плоскости молекулы. При попытке интерпретации ФЭ-спектра бутадиена с помощью ЭИ, полученных по теореме Купманса даже в очень хорошем неэмпирическом расчете (двухэкспонентный базис с поляризационными  $d$ -функциями, а также учет корреляционных поправок методом функций Грина) [23] возникает трудность, связанная с тем, что в области 9—10 эВ, где наблюдается 3 полосы, есть только два процесса ионизации, отвечающие двум верхним  $\pi$ -МО  $b_{3g}$  и  $b_{3u}$ . Поэтому было высказано предположение, что средняя из этих полос с максимумом 9,6 эВ является спутанной. В целях выяснения природы спутанной полосы авторами [73] с помощью формализма функций Грина была решена электронно-колебательная задача для бутатриена. Было установлено, что изучаемая полоса возникает в результате электронно-колебательного взаимодействия между основным  ${}^2B_{3g}$  и первым электронно-возбужденным  ${}^2B_{3u}$  состоянием катион-радикала, которые отделены небольшим зазором (~0,7 эВ). Интенсивности, рассчитанные с учетом электронно-колебательного взаимодействия, позволили близко воспроизвести форму первых трех полос ФЭ-спектра бутатриена. В [10] для точного предсказания положения этой спутанной полосы использовали многоконфигурационный метод ССП. Геометрию молекулы бутатриена оптимизировали в базисе ОСТ-3ГФ, а расчет молекулы и катион-радикала проводили в сгруппированном двухэкспонентном базисе с включением всех одно- и двукратно возбужденных конфигураций (возбуждения рассматривались только для  $\pi$ -МО). Сделан вывод, что неэмпирические расчеты разного типа (ССП) в базисах ОСТ-3ГФ и 4-31 ГФ, метод функций Грина, учет конфигурационного взаимодействия) приводят к одинаковому заключению о том, что первые три полосы ФЭ-спектра бутатриена (не считая спутанной) отвечают ионизации верхних  $\pi$ -МО —  $b_{3g}$ ,  $b_{3u}$  и  $b_{2u}$  соответственно.

В качестве примера двух кумулированных  $\pi$ -систем, связанных одинарной связью, в работе [6] рассмотрены 1,2,4,5-гексатетраен  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$  (I) (симметрия  $C_{2h}$ ) и 1,3,4-пентатриен  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$  (II). Расчет ЭИ по теореме Купманса с помощью разных полуэмпирических методов — РМХ, ППДП/2, МЧПДП/3 и СПЧПДП приводит к одной и той же последовательности верхних занятых  $\pi$ -МО —  $\pi_x - \pi'_x(b_g)$ ,  $\pi_x - \pi'_x(a_g)$ ,  $\pi_x + \pi'_x(b_u)$ ,  $\pi_x + \pi'_x(a_u)$ , которые участвуют в формировании первых четырех полос ФЭ-спектра (I). Из экспериментальных значений ЭИ следует, что расщепление по энергии связывающей и разрыхляющей комбинации для пары  $\pi_x - \pi'_x$  и  $\pi_x + \pi'_x$  ( $\pi_x$  и  $\pi'_x$  — орбитали алленильных фрагментов, узловая плоскость которых совпадает с плоскостью молекулы) и значительно больше, чем для пары  $\pi_x - \pi'_x$  и  $\pi_x + \pi'_x$  ( $\pi_x$  и  $\pi'_x$  — орбитали алленильных фрагментов, лежащие в плоскости молекулы). Отмечено, что наилучшее согласие расчетных ЭИ с экспериментальными значениями дает метод СПЧПДП. В ФЭ-спектре (II) первые три полосы отвечают ионизации трех верхних занятых МО. Исследование ФЭ-спектра и расчет ЭИ 3-метильного производного (I) показывают, что введение  $\text{CH}_3$ -группы слабо влияет на орбитали  $\pi_x$ -типа и заметно сдвигает орбитали  $\pi'_x$ -типа. Влияние различных заместителей на электронное строение и энергии ионизации кумуленов исследовано в работах [5, 10, 11, 16, 57, 74, 75]. Моно-, ди-, три- и тетрафтораллены изучены в [5], где для оптимизации геометрии молекул использовали двухэкспонентный базис с поляризационными  $d$ -функциями углерода, который дает правильное описание C—F-связи; расчеты ЭИ проводили в этом же базисе, дополненном  $d$ -функциями фтора и  $p$ -функциями водорода, с учетом корреляционных поправок методом теории возмущений. Вы-



сокое качество расчета подтверждается тем, что вычисленные дипольные моменты молекул очень хорошо воспроизводят экспериментальные значения (отличия в среднем составляют 15%). Согласно данным расчета, по мере замещения атомов углерода на фтор отрицательный заряд на центральном атоме углерода растет, изменяясь от +0,12 в аллене до -0,43 в перфтораллене; этот эффект приписывается  $\pi$ -донорной способности фтора. Расчет предсказывает постепенное увеличение первой ЭИ с ростом числа замещающих атомов фтора, что согласуется с данными ФЭ-спектров (имеющимися лишь для некоторых фторалленов). Отмечается большая разница в значениях ЭИ<sub>1</sub> (0,5 эВ) между изомерами дифтораллена  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CF}_2$  и  $\text{HFC}=\text{C}=\text{CHF}$ . Обращается внимание на наличие случайного вырождения в последнем соединении, где ВЗМО и следующая за ней МО имеют одинаковые энергии.

Результаты неэмпирического расчета в базисе 4-31ГФ 1,1-дифтораллена и тетрафтораллена приведены в [16]. Расчет показывает, что в 1,1-дифтораллене ЭИ<sub>1</sub> отвечает орбитали  $\pi$ -(C(1)=C(2)) с разрыхляющим вкладом электронной пары фтора, а ЭИ<sub>2</sub> — орбитали  $\pi$ -(C(2)=C(3)) с гиперконъюгационным вкладом  $\sigma$ -орбиталей связей C—F. Атом фтора слабо влияет на энергию ВЗМО  $\pi$ -(C(1)=C(2)), так как в этом случае стабилизирующий индуктивный эффект фтора компенсируется дестабилизирующим резонансным эффектом, и сильно снижает энергию МО  $\pi$ -(C(2)=C(3)), где сказывается стабилизирующее действие индуктивного эффекта и эффекта сверхсопряжения  $\text{CF}_2$ -группы.

Примером изучения перфторэффекта в кумуленах может служить неэмпирический расчет перфторбутатриена, выполненный с использованием двухэкспонентного базиса и стандартной геометрии молекулы [10]. По данным расчета, первые три полосы ФЭ-спектра этого соединения отвечают ионизации верхних занятых  $\pi$ -МО  $b_{3g}$ ,  $b_{3u}$  и  $b_{2u}$ , а четвертая полоса (похожая по положению и форме на соответствующую полосу спектра тетрафтораллена) — линейной комбинации неподеленных пар атомов фтора. Все атомы фтора лежат в узловой плоскости ВЗМО  $b_{3g}$  и орбитали  $b_{2u}$ , отвечающей ЭИ<sub>3</sub>, и поэтому слабо изменяют энергии этих МО по сравнению с незамещенным бутатриеном: ЭИ<sub>1</sub> не меняется вовсе, а ЭИ<sub>3</sub> меняется на 0,4 эВ. Сильное стабилизирующее действие фтора наблюдается в случае МО  $b_{3u}$ , лежащей в той же плоскости, что и атомы F: ЭИ<sub>2</sub>, отвечающая этой МО, сдвигается при перфторировании на 2,6 эВ.

Монозамещенные аллены изучены в [74] (заместители OAlk, где Alk =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ , *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ -*трет* и [11] (заместители *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{OSCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{OC}_4\text{H}_9$ -*трет*,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{SCH}_3$ ,  $\text{SC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{SC}_4\text{H}_9$ -*трет*). В [74] расчет ЭИ алкилаллениловых эфиров проводили методом МПДП с полной оптимизацией геометрии. В случае метилалленилового эфира ЭИ<sub>1</sub> и ЭИ<sub>3</sub> отвечают линейной комбинации орбиталей  $\pi$ -(C(1)=C(2)) с  $p$ -АО эфирного кислорода (в случае ЭИ<sub>1</sub> вклад  $p$ -АО кислорода разрыхляющий, в случае ЭИ<sub>3</sub> — связывающий), ЭИ<sub>2</sub> отвечает невозмущенной орбитали  $\pi$ -(C(2)=C(3)), ЭИ<sub>4</sub> почти чистой  $n$ -орбитали кислорода ( $n_0$ ). Показано, что эта последовательность четырех верхних занятых МО в метилаллениловом эфире может быть легко получена из рассмотрения корреляционной диаграммы Уолша, построенной исходя из двух верхних МО аллена и молекулы  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ . Последовательная замена в метилаллениловом эфире  $\text{CH}_3$  на  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ , *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7$  приводит к сдвигу ЭИ<sub>1</sub> и ЭИ<sub>2</sub> на 0,1÷0,3 эВ, а ЭИ<sub>3</sub> и ЭИ<sub>4</sub> — на 0,3÷0,8 эВ в сторону меньших значений. Расчет показывает, что по мере удлинения цепи и разветвленности алкильного заместителя возрастает эффективность смешивания  $n_0$ -орбитали и  $\sigma_{\text{СС}}$ -орбиталей заместителя.

В работе [11] установлено, что влияние объемных донорных заместителей, содержащих алкильные группы, на ФЭ-спектры алленов определяется не только электронными эффектами (индуктивным, сопряжением и сверхсопряжением), но и конформационными эффектами. Расчеты методом МЧПДП/3 с полной оптимизацией гео-

метрии показали, что катион-радикалы в основном состоянии могут иметь геометрию, сильно отличающуюся от геометрии соответствующих молекул. Например, в алленах с заместителями  $N(CH_3)_2$  и *трет*- $C_4H_9$  катионы имеют изогнутую структуру фрагмента  $C=C=C$ . Для катион-радикалов, где в состав замещающей группы  $OAlk$  или  $SAlk$  входят  $CH_3$  и  $C_2H_5$  предпочтительной является *S-цис*-форма, а в случае  $OC_4H_9$ -*трет* и  $SC_4H_9$ -*трет* — *S-транс*-форма. Для группы  $N(CH_3)_2$  предпочтительна неплоская *гош*-форма, в которой возникает сильное  $\sigma$ - $\pi$ -смешивание, и влияние заместителя нельзя больше интерпретировать в терминах отдельных  $\pi$ - и  $\sigma$ -взаимодействий.

Влияние  $CF_3$ -группы на ЭИ в кумулированных системах отдельно изучалось в [75], где методом МЧПДП/З рассчитаны тетразамещенные аллены с заместителями  $CF_3$ ,  $OSCH_3$  и  $OC_2H_5$ . Показано, что при введении  $CF_3$ -групп доминирует индуктивный эффект, который обладает аддитивностью и стабилизирует ВЗМО на 0,5 эВ в пересчете на одну  $CF_3$ -группу.

Влияние метилирования на ФЭ-спектры более сложных кумуленов исследовано на примере моно- и диметилпроизводных 1,2,4-пентатриена (винилаллена) [47]. Используемый для расчета метод ППДП/С хорошо воспроизвел зависимость энергий ионизации от положения  $CH_3$ -группы. Метильная группа при концевом атоме алленового фрагмента заметно влияет на энергию орбитали, локализованной на концевой алленовой связи и отвечающей  $ЭИ_2$ . Метильная группа, связанная со срединными атомами углерода  $C(3)$  и  $C(4)$  взаимодействует через пространство с орбиталями вицинальных  $C=C$ -связей. Это взаимодействие стабилизирует ВЗМО и дестабилизирует МО, отвечающую  $ЭИ_3$ .

#### IV. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЛКЕНОВ

При исследовании реакционной способности алкенов по отношению к электрофильным агентам первая энергия ионизации может служить мерой электронодонорной способности. Электроноакцепторная способность алкена в реакциях с нуклеофильными агентами может быть охарактеризована величиной электронного сродства (ЭС). Наличие корреляции между скоростью реакции и ЭИ либо ЭС, обнаруживаемое в рядах родственных алкенов, дает возможность достаточно точно предсказывать реакционную способность исходя из значений ЭИ либо ЭС, полученных экспериментальным путем или из квантовохимических расчетов. Квантовохимические расчеты, проводимые в рамках модели молекулярных орбиталей, дают не только численные значения ЭИ и ЭС, определяемые соответственно как энергии ВЗМО и НСМО, но и позволяют определить характер локализации этих граничных орбиталей на отдельных атомах и связях, что, в свою очередь, дает возможность объяснить региоселективность электрофильной либо нуклеофильной реакции. Расчеты также позволяют моделировать промежуточное состояние, образуемое реагирующими частицами в лимитирующей стадии реакции.

Исследование зависимостей между величинами первой ЭИ и относительной скоростью электрофильного присоединения позволило авторам работы [48] разделить электронные и стерические факторы в реакциях бромирования, оксимеркурирования и гидроборирования алкенов. Изучались олефины с электронодонорными и акцепторными группами, непохожими в стерическом отношении —  $Alk$ ,  $OAlk$ ,  $SCH_3$ ,  $SC_6H_5$ ,  $Si(CH_3)_3$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ,  $CN$ ,  $OAc$ , которые присутствовали как при двойной связи, так и в алкильной цепи олефина (всего 21 соединение). В случае реакции бромирования зависимость величины  $lg k_{отн}$  ( $k_{отн}$  — относительная константа скорости реакции) от ЭИ описывается одним линейным соотношением (коэффициент корреляции 0,96), охватывающим соединения всего ряда, при этом скорость реакции не зависит от степени замещения при двойной связи. В случае же оксимеркурирования и гидроборирования не удается получить единую линейную зависимость от ЭИ: для каждой из реакций

существует две группы алкенов, каждая из которых описывается своим линейным соотношением. В одну группу попадают алкены, замещенные только у одного из атомов двойной связи, в другую группу — алкены с заместителями у обоих атомов этой связи, т.е. каждая из групп объединяет стерически похожие соединения, при этом быстрее реагируют алкены с меньшими стерическими затруднениями. Таким образом, удалось показать, что скорость бомбардирования алкена не зависит от стерического фактора, а определяется лишь электронным влиянием заместителя, т.е. только величиной ЭИ алкена, тогда как при оксимеркурировании и гидроборировании стерические факторы превалируют над электронными. Одинаково хорошие линейные корреляции между ЭИ и относительной способностью получены как для экспериментальных ЭИ, так и рассчитанных по теореме Купманса методом МПДП, что дает основание предсказывать реакционную способность алкенов расчетным путем. Общая закономерность состоит в том, что при увеличении ЭИ скорость электрофильного присоединения падает. Анализ характера ВЗМО на основе данных МПДП-расчета позволил объяснить региоселективность оксимеркурирования и гидроборирования, где атомы Нg и В присоединяются преимущественно к незамещенному углероду двойной связи. Это продемонстрировано на примере соединений  $H_2C=CHCH_2X$  с различными заместителями X. Для реакции гидроборирования этих соединений присоединение бора к незамещенному углероду двойной связи тем предпочтительнее, чем больше величина коэффициента ВЗМО на этом атоме по сравнению с замещенным атомом углерода. МПДП-расчет позволил также установить, что переходные состояния в лимитирующих стадиях оксимеркурирования и гидроборирования похожи и оба отличаются от переходного состояния в реакции бромирования. Переходное состояние моделировалось трехцентровым интермедиатом, который рассчитывался с полной оптимизацией геометрии.

В работе [46] прослежена взаимосвязь электронного сродства с реакционной способностью алкенов с электронодефицитной двойной связью, вступающих в качестве электрофильного агента в реакции циклоприсоединения Дильса-Альдера, а также и другие реакции присоединения нуклеофильных частиц. Электронное сродство рассматривалось как мера электрофильной активности алкена. Были исследованы моно-, ди-, три- и тетрацианоэтилены, а также этилены, в которых наряду с цианогруппой присутствует другой электроноакцепторный заместитель ( $CF_3$ , OAc,  $CO_2$ ,  $CH_3$  и некоторые другие). Поскольку экспериментальные значения ЭС доступны лишь для небольшого числа исследуемых соединений, ЭС алкенов оценивались из известных величин ЭИ. В основу методики оценки положен тот факт, что в цианоэтиленах, по данным расчета методом ППДП/2, энергии ВЗМО и НСМО (характеризующие соответственно ЭИ и ЭС) оказываются линейно зависимыми: повышение энергии ВЗМО под влиянием цианогрупп сопровождается пропорциональным понижением энергии НСМО. При этом оказывается справедливым линейное соотношение:

$$ЭС = 3,3ЭИ - 36 \text{ (эВ)},$$

из которого и определялись значения ЭС. Надежность полученных величин ЭС подтверждается их корреляцией с потенциалами полярографического восстановления цианоалкенов. Для реакции циклоприсоединения, где алкен и нуклеофильный агент (например,  $NH_2$  или  $OH$ ) образует с алкеном только одну связь в интермедиате, ЭС (или энергия НСМО) является контролирующим фактором только для нуклеофила с низкой ЭИ ( $\leq 8$  эВ). Реакционная способность цианоалкена по отношению к нуклеофилу с высокой ЭИ ( $\geq 12$  эВ) контролируется величиной наибольшего орбитального коэффициента НСМО, всегда отвечающего наименее замещенному атому углерода двойной связи, который и оказывается наиболее выгодным для нуклеофильной атаки. Из анализа характера взаимодействия между граничными орбиталями алкена и нуклеофила (взаимодействия

типа ВЗМО алкена — НСМО нуклеофила), авторам удалось выделить пары граничных орбиталей, которые определяют как относительную скорость, так и региоселективность реакции алкена с нуклеофилом в зависимости от типа нуклеофила.

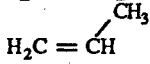

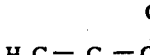
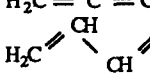
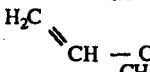
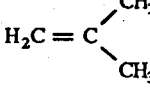
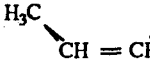
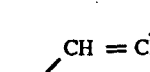
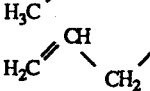
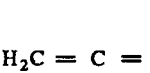
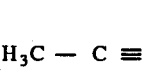

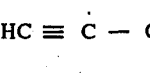
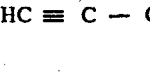
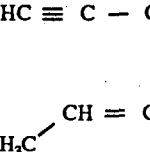
В [61] на примере мета- и пара-замещенных стиролов с заместителями F, Cl, CH<sub>3</sub> и OCH<sub>3</sub> предложено использовать величину ЭИ как меру газофазного сродства алкенов к протону либо атому водорода (в реакциях гидрирования). Численные значения ЭИ определялись из фотоэлектронных спектров и на основе расчетов в приближении ППДП.

Интересными объектами для исследования реакционной способности являются замещенные производные аллена, молекула которого содержит две взаимно перпендикулярные  $\pi$ -системы.

В [71] для исследования влияния заместителя на реакционную способность алленового фрагмента были рассчитаны методом РМХ монозамещенные аллены  $H_2C=C=CRX$ , а также  $H_2C=C=CF_2$ . Данные расчета показывают, что ЭИ, определяемая по теореме Купманса через энергию ВЗМО, убывает в ряду заместителей  $X: H > CN > F > Cl > F_2 > Br > CH_3$ , а сродство к электрону, оцениваемое как энергия НСМО, — в ряду:  $CN > F > F_2 > H > NH_2 > Cl > CHO > CH_3 > Br$ . Анализ состава граничных МО свидетельствует, что при  $X = CH_3, F, Cl, Br$  и  $NH_2$  ВЗМО в значительной степени локализована на замещенной двойной связи, а НСМО — наоборот, на незамещенной двойной связи. В случае  $X = CN$  и  $CHO$  наблюдается обратная картина: ВЗМО локализована на незамещенной, а НСМО — на замещенной двойной связи. Поэтому реакция, сопровождающаяся либо потерей электрона (с участием ВЗМО), либо приобретением электрона (с участием НСМО) может протекать, в зависимости от природы заместителя, как по замещенной, так и по незамещенной двойной связи аллена.

В реакции  $[4 + 2]$ -циклоприсоединения (диеновый синтез), которая осуществляется за счет взаимодействия ВЗМО диена (электронодонорный агент) с НСМО диенофила (электроноакцепторный агент), замещенный аллен в зависимости от заместителя и характера партнера может выступать или как диен, или как диенофил. Исследованию этой реакции фторалленов посвящены работы [5, 16]. В [16] рассмотрены моно- и 1,1-дифтораллен, которые рассчитывались неэмпирическим методом в базисе 4-31ГФ. При несимметричном замещении водорода на фтор в аллене вырождение ВЗМО снимается за счет того, что атомы фтора по-разному воздействуют на две  $\pi$ -МО, одна из которых локализована на замещенной связи  $C(1)=C(2)$ , а вторая — на незамещенной связи  $C(2)=C(3)$ . В результате, в молекулах  $CH_2=C=CHF$  и  $CH_2=C=CF_2$  ВЗМО локализована на фторированной  $\pi$ -связи, и она мало подвержена влиянию атомов фтора, лежащих в ее узловой плоскости. Поэтому связь  $C(1)=C(2)$  может быть охарактеризована, как и в незамещенном аллене, как электронообогащенная двойная связь. Следующая занятая МО, а также НСМО локализованы на нефторированной связи  $C(2)=C(3)$  и сильно стабилизированы за счет индуктивного эффекта фтора. Таким образом, эта связь может рассматриваться как электронодефицитная. Поэтому согласованная реакция  $[4 + 2]$ -циклоприсоединения электронообогащения частиц протекает с участием нефторированной связи во фторэтиленах, тогда как несогласованное  $[2 + 2]$ -циклоприсоединение затрагивает фторированную связь. К аналогичным выводам о природе ВЗМО и НСМО во фторалленах и влиянии этих граничных МО на региоселективность реакций циклоприсоединения приходят авторы работы [5], где для неэмпирического расчета использовался расширенный двухэкспонентный базис, и кроме моно- и 1,1-дифтораллена рассматривался также трифтораллен.

В таблице собраны значения энергий ионизации 243 соединений с  $C=C$ -связью.

Брутто-формула	Название, структурная формула	ЭИ(ЭИ <sub>ад</sub> ) (симметрия)		Ссылки
		ЭИ <sub>1</sub>	ЭИ <sub>2</sub>	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	10,55(10,51) (1b <sub>2u</sub> )	12,85(12,45) (1b <sub>2g</sub> )	[76]
C <sub>2</sub> D <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> D=CD <sub>2</sub>	10,53(1b <sub>2u</sub> )	12,47(1b <sub>2g</sub> )	[77]
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> C=C=CH <sub>2</sub>	9,62(2e)	10,2	[78]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		10,01(9,74) (a'', π <sub>C=C</sub> )	12,4(11,82) (σ <sub>1</sub> )	[76]
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> C=C=C=CH <sub>2</sub>	9,15(1b <sub>3g</sub> )	9,98(2b <sub>3u</sub> )	[78]
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>		9,58(9,58) (2a'', π)	10,58(10,58) (12a', π)	[78, 80]
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>		9,33(3a'')	10,06(12a')	[78]
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>		9,20(9,03) (1b <sub>g</sub> )	11,5(1a <sub>u</sub> )	[79]
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>		9,06(9,06) (1b <sub>g</sub> , π)	11,47(11,22) (1a <sub>m</sub> , π)	[77]
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>		9,44(9,21) (a'', π <sub>C=C</sub> )	11,59(11,35) (a)	[76]
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>		9,12(9,07) (2b <sub>1</sub> )	11,7(11,27) (6b <sub>2</sub> )	[7, 78]
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>		9,37(9,09) (a'', π <sub>C=C</sub> )	11,96(a')	[76]
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>		9,72(9,59) (3a'', π <sub>C=C</sub> )	11,75(11,30) (9a')	[76]
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	HC≡C-CH=C=CH <sub>2</sub>	9,65 (a'', π)	10,30 (a', π)	[6]
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> C=C=C=C=CH <sub>2</sub>	8,67 (3e)	9,2	[78]
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>		8,88 (a'', π)	10,04 (a', π)	[6, 78]
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>		8,94(8,94) (6a'', π)	9,51(9,51) (a', π)	[80]
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>		9,17 (3a'')	10,44 (15a')	[78]
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>		9,11 (3a'')	10,38	[78]
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>		9,27 (3a'')	10,43 (15a')	[78]
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>		9,13	9,65	[78]

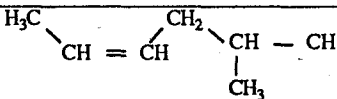
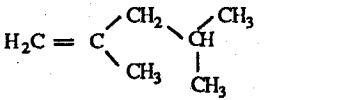
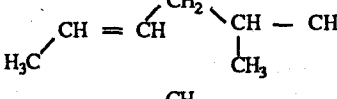
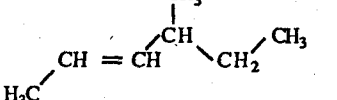
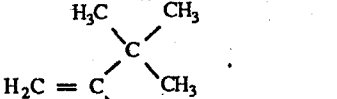
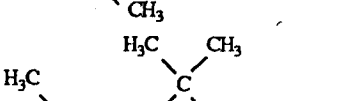
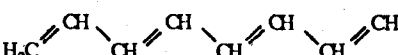
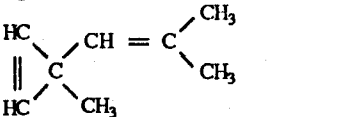
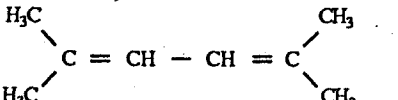
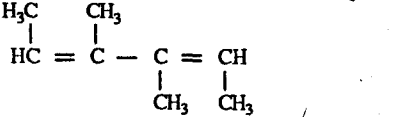
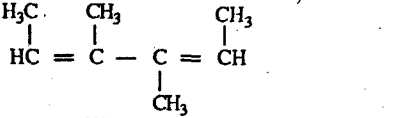
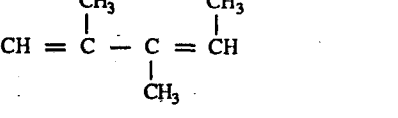
Брутто-формула	Название, структурная формула	ЭИ(ЭИ <sub>ад</sub> ) (симметрия)		Ссылки
		ЭИ <sub>1</sub>	ЭИ <sub>2</sub>	
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>		9,25	10,0	[78]
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>		9,62 (2a <sub>u</sub> )	10,12 (1b <sub>g</sub> )	[78]
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>		8,67 (3a'')	11,1 (2a'')	[78]
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>		8,61(8,61) (3a'', π)	11,10 (2a'', π)	[8, 77, 78]
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>		8,89(8,89) (3a'', π)	10,9 (2a'', π)	[77]
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>		8,95	9,9	[77]
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>		9,15 (4a'')	—	[78]
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>		8,68 (4a'')	11,3 (16a'')	[78]
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>		8,92(8,72) (π <sub>C=C</sub> )	11,23(11,08)	[8, 76]
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>		9,15	—	[76]
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>		9,04 (4a'')	—	[78]
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>		9,04 (4a'')	—	[78]
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>		9,52 (4a'')	—	[78]
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>		9,7(9,52) (π <sub>1</sub> )	11,2(11,0) (σ)	[76, 77]
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		9,10(9,10) (2b <sub>1</sub> , π)	10,54 (9a <sub>1</sub> , π)	[80]

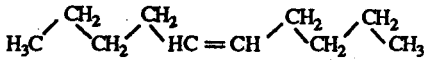
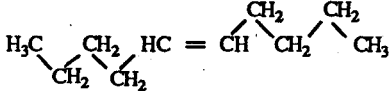
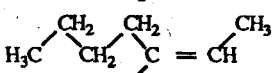
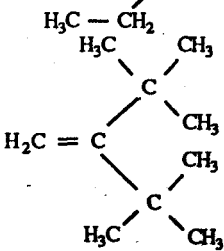
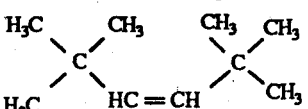
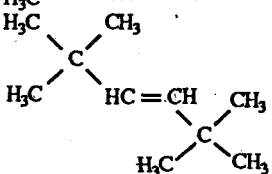
Брутто-формула	Название, структурная формула	ЭИ(ЭИ <sub>ад</sub> ) (симметрия)		Ссылки
		ЭИ <sub>1</sub>	ЭИ <sub>2</sub>	
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		9,07(9,07) (2a <sub>u</sub> , π)	10,55(10,55) (9a <sub>g</sub> , π)	[78, 80]
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		9,65 (a')	10,3 (a)	[78]
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		8,53 (b <sub>g</sub> , π)	9,78 (a <sub>g</sub> , π)	[6]
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		8,71(8,50) (2a <sub>u</sub> , π)	9,97 (9b <sub>u</sub> , π)	[80]
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>		8,09(8,09) (2b <sub>g</sub> , π)	10,6 (2a <sub>u</sub> , π)	[77]
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>		8,32(8,32) (2b <sub>1</sub> , π)	10,27(10,27) (1a <sub>2</sub> , π)	[67, 77]
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>		8,29(8,29) (2a <sub>u</sub> , π)	10,26(10,26) (1b <sub>g</sub> , π)	[67, 77]
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>		8,54(8,54) (π <sub>1</sub> )	9,79 (π <sub>2</sub> )	[47]
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>		8,32 (π <sub>1</sub> )	9,73 (π <sub>2</sub> )	[47]
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>		8,54 (π <sub>1</sub> )	9,73 (π <sub>2</sub> )	[47]
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>		8,56 (π <sub>1</sub> )	9,47 (π <sub>2</sub> )	[47]
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>		8,29	—	[63]
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>		8,62(8,62) (2b <sub>g</sub> , π)	10,18 (2a <sub>u</sub> , π)	[8, 77]
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>		8,63 (3a')	11,1 (2a')	[78]
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>		8,18 (2b <sub>g</sub> )	10,7 (2a <sub>u</sub> )	[78]

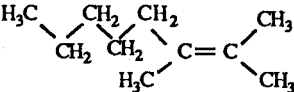
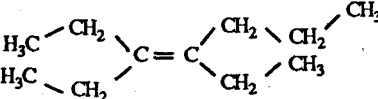
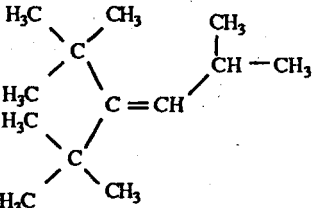
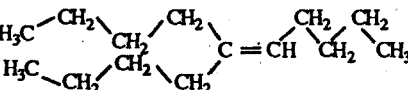
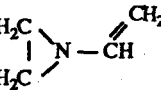
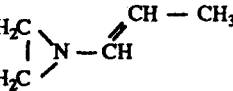
Брутто-формула	Название, структурная формула	ЭИ(ЭИ <sub>ад</sub> ) (симметрия)		Ссылки
		ЭИ <sub>1</sub>	ЭИ <sub>2</sub>	
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>		8,25 (4a'')	10,7 (3a'')	[78]
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>		8,22 (2b <sub>g</sub> )	10,7 (2a <sub>u</sub> )	[8, 78]
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>		8,28 (4a'')	10,8 (3a'')	[78]
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>		8,47 (4a'')	10,5 (3a'')	[78]
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>		8,79 (4a'')	10,8 (3a'')	[78]
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>		8,39 (4a'')	10,6 (3a'')	[78]
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>		8,41(8,26) (b <sub>3u</sub> )	10,83(10,69) (b <sub>3g</sub> )	[76, 78]
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>		9,06	—	[76]
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>		8,95	—	[48]
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>		8,97	—	[48]
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>		9,08	—	[48]
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>		8,97	—	[76]
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>		8,97	—	[76]
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>		9,07	—	[76, 78]

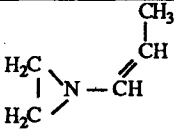
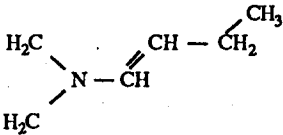
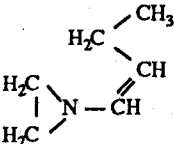
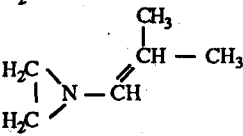


Брутто-формула	Название, структурная формула	ЭИ(ЭИ <sub>ад</sub> ) (симметрия)		Ссылки
		ЭИ <sub>1</sub>	ЭИ <sub>2</sub>	
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>		8,98	—	[76, 78]
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>		8,97	—	[76]
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>		9,48	—	[76]
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>		9,45	—	[76, 78]
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>		9,7 ( $\pi_1$ )	11,1 ( $\sigma_1$ , C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> —C)	[76]
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>		8,39 ( $\alpha''$ , $\pi$ )	9,59 ( $\alpha'$ , $\pi$ )	[6]
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub>		8,07(8,07) ( $\pi$ )	10,07(10,07) ( $\pi$ )	[77]
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub>		8,10 ( $\pi_1$ )	9,56 ( $\pi_2$ )	[47]
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub>		7,84	—	[63]
C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>		8,53(8,53)	—	[81]
C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>		9,55 ( $b_1$ , $\pi$ )	9,95 ( $a_2$ , $\pi$ )	[77]
C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>		9,32	—	[11]
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>		8,21	—	[76]
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>		9,04	—	[76]

Брутто-формула	Название, структурная формула	ЭИ(ЭИ <sub>ад</sub> ) (симметрия)		Ссылки
		ЭИ <sub>1</sub>	ЭИ <sub>2</sub>	
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>		8,92	—	[76]
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>		9,03	—	[76]
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>		8,92	—	[76]
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>		8,91	—	[76]
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>		9,02	—	[76]
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>		8,92	—	[76]
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	Стирол C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub>	8,48(8,42) (b <sub>1</sub> , π)	9,28(9,13) (a <sub>2</sub> , π)	[33, 77]
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>		7,79(7,79) (b <sub>g</sub> )	9,61(9,45) (a <sub>u</sub> )	[12]
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub>		8,08	—	[63]
C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>		7,83(7,65) (3b <sub>g</sub> , π)	10,12 (3a, π)	[8, 77]
C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>		8,1 (E, E)	—	[8]
C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>		8,6(E, Z)	—	[8]
C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>		8,7(Z, Z)	—	[8]
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	аллилбензол C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	8,65(8,60) (b <sub>1</sub> )	9,27 (a <sub>2</sub> )	[77]

Брутто-формула	Название, структурная формула	ЭИ(ЭИ <sub>ад</sub> ) (симметрия)		Ссылки
		ЭИ <sub>1</sub>	ЭИ <sub>2</sub>	
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	α-метилстирол C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(CH <sub>3</sub> ) = CH <sub>2</sub>	8,50(8,20) (b <sub>1</sub> , π)	9,13 (a <sub>2</sub> , π)	[77]
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	транс-β-метилстирол C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	8,37(8,20) (b <sub>1</sub> , π)	9,14 (a <sub>2</sub> , π)	[77]
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	о-метилстирол CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CH <sub>2</sub>	8,50(8,20)	9,00 (a <sub>2</sub> , π)	[77]
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	м-метилстирол CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CH <sub>2</sub>	8,36(8,15)	8,97 (a <sub>2</sub> )	[77]
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	8,48	—	[82]
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	—	9,52—10,06 (e, π)	9,67 (a <sub>2</sub> , π)	[77]
C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	1-фенилбутадиен C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHCH=CH <sub>2</sub>	8,16(7,95) (π <sub>C=C</sub> )	9,27 (a <sub>2</sub> )	[77]
C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	2-фенилбутадиен H <sub>2</sub> C=C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )CH=CH <sub>2</sub>	8,77(8,57) (π <sub>C=C</sub> )	9,3 (a <sub>2</sub> + b <sub>1</sub> )	[77]
C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	цис-β-этилстирол C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	8,54	—	[82]
C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	транс-β-этилстирол C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	8,30	—	[82]
C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	о, м-Диметилстирол (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub>	8,30(8,00)	8,76 (a <sub>2</sub> )	[77]
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>		8,77	—	[76]
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>		8,76	—	[76]
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>		8,10	—	[76]
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>		8,98	—	[76]
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>		8,69	—	[76]
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>		8,74	—	[76]

Брутто-формула	Название, структурная формула	ЭИ(ЭИ <sub>ад</sub> ) (симметрия)		Ссылки
		ЭИ <sub>1</sub>	ЭИ <sub>2</sub>	
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>		8,13	—	[76]
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>		8,04	—	[76]
C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	<i>цис-трет-бутилстирол</i> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8,85	—	[82]
C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	<i>транс-β-трет-бутилстирол</i> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8,18	—	[82]
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>		8,31	—	[76]
C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	<i>транс-стильбен</i> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	8,00(7,70) (b <sub>1</sub> , π)	9,25—9,75 (b <sub>1</sub> + 2a <sub>2</sub> )	[77]
C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	<i>цис-стильбен</i> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	8,20(7,80) (b <sub>1</sub> , π)	9,08—9,40 (b <sub>1</sub> + 2a <sub>2</sub> )	[77]
C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	<i>α-фенилстирол</i> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	8,25(8,20) (b <sub>1</sub> )	9,05—9,20 (b <sub>1</sub> + 2a <sub>2</sub> )	[77]
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>		8,17	—	[76]
C <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	тетрацианоэтилен (NC) <sub>2</sub> C=C(CN) <sub>2</sub>	11,79 (2b <sub>3u</sub> , π <sub>C=C</sub> )	13,45	[83]
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	акрилонитрил H <sub>2</sub> C=CHCN	11,1(10,84)	12,35(12,28)	[83]
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	аллиламин H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	9,44(8,76) (a'', π)	10,04 (a'', π)	[76, 7]
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	H <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> )CN	10,37	—	[46]
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	H <sub>2</sub> C=CCH <sub>2</sub> CN	10,18	—	[48]
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	H <sub>3</sub> CC(H)=C(H)CN	10,23	—	[46]
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N		8,75	—	[64]
C <sub>5</sub> HN	трицианоэтилен (NC) <sub>2</sub> C=C(H)CN	11,55	—	[46]
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N		8,34	—	[64]

Брутто-формула	Название, структурная формула	ЭИ(ЭИ <sub>ад</sub> ) (симметрия)		Ссылки
		ЭИ <sub>1</sub>	ЭИ <sub>2</sub>	
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N		8,39	—	[64]
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> N	H <sub>2</sub> C=HCCH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8,47(7,84) (n)	(9,37) (π <sub>C=C</sub> )	[76]
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N		8,26	—	[64]
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N		8,26	—	[64]
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N		8,2	—	[64]
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N	NH(CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> )	8,79 (n, N)	9,82 (π <sub>—</sub> )	[76]
C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> N	N(CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	8,30 (n, N)	9,70 (π <sub>—</sub> )	[76]
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N	<i>цис</i> -1,2-дицианоэтилен <i>цис</i> -NCCH=CHCN	11,3(11,15) (2b <sub>1</sub> , π <sub>CC</sub> <sup>''</sup> )	(12,77) (8b <sub>2</sub> , π <sub>CN</sub> <sup>''</sup> )	[77, 83] [39]
C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH=C(CN)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	8,22	—	[39]
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	<i>транс</i> -1,2-дицианоэтилен <i>транс</i> -NCCH=CHCN	11,3(11,15) (π <sub>2</sub> )	12,9(12,78) (π <sub>x,y</sub> )	[77]
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	1,1-дицианоэтилен	13,35 (2b <sub>1</sub> , π <sub>CC</sub> <sup>''</sup> )	12,90 (7b <sub>2g</sub> , π <sub>CN</sub> <sup>''</sup> )	[83]
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> C=C[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	7,5 (π)	8,2 (N <sub>—</sub> )	[76]
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	<i>транс</i> -акролеин H <sub>2</sub> C=CHCHO	10,13(10,13) (a', n)	10,95 (a'', π <sub>C=C</sub> )	[77]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	аллиловый спирт H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> OH	10,16(9,63) (π)	10,93 (n)	[84]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	винилметилэфир H <sub>2</sub> C=CHOCCH <sub>3</sub>	9,14(8,96) (3a'', π)	12,10 (13a', πσ)	[76]
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	кротоновый альдегид CH <sub>3</sub> CH=CHCHO	9,86(9,77)	10,36(10,21)	[77, 84]
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	H <sub>2</sub> C=C=CHOCCH <sub>3</sub>	8,73	—	[77]
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	H <sub>2</sub> C=C(H)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	9,15	11,68	[76]
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	9,44	—	[48]
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	2-метаконбугадиен H <sub>2</sub> C=CHC(OCH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	8,62(8,43)	10,1	[77]

Брутто-формула	Название, структурная формула	ЭИ(ЭИ <sub>ад</sub> ) (симметрия)		Ссылки
		ЭИ <sub>1</sub>	ЭИ <sub>2</sub>	
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	1-метакобутадиен H <sub>2</sub> C=CHCH=CHOCCH <sub>3</sub>	8,21(8,03)	10,7	[77]
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	H <sub>2</sub> C=C=CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	8,47	—	[11]
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	CH <sub>3</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )OCH <sub>3</sub>	8,25	11,25	[76]
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	H <sub>2</sub> C=C(H)OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8,84	11,34	[76]
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	H <sub>2</sub> C=C(H)O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	8,77	11,02	[76]
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	H <sub>2</sub> C=C(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	8,3	10,3	[76]
C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O	H <sub>2</sub> C=C=CH(OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	8,31	—	[11]
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	акриловая кислота H <sub>2</sub> C=CHCOOH	10,77(10,60) (a', π)	10,91 (a'', π)	[77]
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	метилакрилат H <sub>2</sub> C=CHCOOCH <sub>3</sub>	10,72	11,12	[77]
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub>	10,28	11,05	[77]
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	этил-транс-кротонат транс-CH <sub>3</sub> CH=CHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	10,11	10,71	[77]
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	диметилвый эфир малеиновой кислоты H <sub>3</sub> COOCCN=CHCOOCH <sub>3</sub>	10,47	11,0	[77]
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	диэтиловый эфир фумароловой кислоты H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OOCCH=CHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	10,7	11,23	[77]
C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> C=C=C(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	8,13	—	[75]
C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	F <sub>2</sub> C=CF <sub>2</sub>	10,54(10,11) (b <sub>3u</sub> )	15,93	[76,85]
C <sub>3</sub> F <sub>4</sub>	F <sub>2</sub> C=C=CF <sub>2</sub>	(10,88)	—	[5, 16]
C <sub>3</sub> F <sub>6</sub>	F <sub>2</sub> C=CFCF <sub>3</sub>	11,29	14,57	[76]
C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>	цис-F <sub>3</sub> CCF=CFCF <sub>3</sub>	11,49	—	[76]
C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>	транс-F <sub>3</sub> CCF=CFCF <sub>3</sub>	11,55	—	[76]
C <sub>6</sub> F <sub>12</sub>	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=C(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	12,61	—	[76]
C <sub>7</sub> F <sub>12</sub>	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=C=C(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	12,28	—	[75]
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F	H <sub>2</sub> C=CHF	10,58(10,37) (π)	13,79 (σ)	[77]
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> F	H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> F	10,60(10,11) (π <sub>C=C</sub> )	12,43	[76]
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	1,1-дифторэтилен	10,72(10,31) (π)	14,79(14,06) (σ)	[77]
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	цис-дифторэтилен	10,43 (π)	13,97 (σ <sub>C=C</sub> )	[77]
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	транс-дифторэтилен	10,38 (π)	13,90 (σ <sub>C=C</sub> )	[77]
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> C=C=CF <sub>2</sub>	10,1(9,79)	—	[16]
C <sub>2</sub> HF <sub>3</sub>	F <sub>2</sub> C=CHF	10,54(10,14) (a'', π)	14,65 (σ)	[76]
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> C=CHCF <sub>3</sub>	(10,9)	—	[16]
C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	пентафторстирол C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub>	9,36(9,18) (b <sub>1</sub> )	9,73 (a <sub>2</sub> )	[77]
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=C=C(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	8,93	—	[75]

Брутто-формула	Название, структурная формула	ЭИ(ЭИ <sub>ад</sub> ) (симметрия)		Ссылки
		ЭИ <sub>1</sub>	ЭИ <sub>2</sub>	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Si	H <sub>2</sub> C=CHSiH <sub>3</sub>	10,04 (a'', π)	11,5 (a'', σ <sub>1</sub> )	[77, 86]
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> Si	H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> SiH <sub>3</sub>	9,49 (3a'', π)	11,72 (9a', σ <sub>Si-C</sub> )	[86]
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> Si	винилтриметилсилан H <sub>2</sub> C=CHSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9,8 (π <sub>1</sub> )	10,3 (σ <sub>1</sub> )	[77, 86]
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	дивинилсилан (CH <sub>2</sub> =CH) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9,8 (b <sub>1</sub> , π)	10,0 (a <sub>2</sub> , π <sub>2</sub> )	[77, 86]
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> Si	аллилтриметилсилан H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9,0 (π)	10,5 (σ <sub>Si-C</sub> )	[76, 77]
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> Si	(CH <sub>2</sub> =CH) <sub>4</sub> Si	9,8 (e, π <sub>1</sub> )	10,1 (a <sub>2</sub> , π <sub>2</sub> )	[76, 77]
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> Si <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> =CHSiCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8,63	—	[86]
C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> Si <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> C=CHSi <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	8,56	—	[86]
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> Si <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiHC=CHSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9,19 (6a <sub>u</sub> , π <sub>1</sub> )	9,45 (10a <sub>g</sub> , σ <sub>Si-C</sub> )	[86]
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> Si	H <sub>2</sub> C=CHSi(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	11,0 (π)	11,74	[86]
C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si	H <sub>2</sub> C=CHSi(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	10,16	10,7	[86]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> S	H <sub>2</sub> C=CHSCH <sub>3</sub>	8,51(8,44) (3a'', π)	11,00 (17a', nσ)	[76]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> S	аллилмеркаптан H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> SH	9,25(9,25) (a'', nS)	10,05 (a'', π <sub>C-C</sub> )	[76, 77]
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> S	H <sub>2</sub> C=C=CHSCH <sub>3</sub>	8,24	—	[11]
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S	H <sub>2</sub> C=CCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	9,95	—	[48]
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> S	H <sub>2</sub> C=C=CH(SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	8,09	—	[11]
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> S	диаллилсульфид (CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S	8,60(8,43) (n)	9,82—10,02 (9,5) (π <sub>1</sub> + π <sub>2</sub> )	[77]
C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> S	H <sub>2</sub> C=C=C(H)SC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8,26	—	[11]
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> S	H <sub>2</sub> C=CHSC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10,5	—	[48]
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> S	стирилметилсульфид C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHSCH <sub>3</sub>	7,75 (π <sub>3</sub> )	9,13 (π <sub>4</sub> )	[77]
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> C=C(SCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8,12 (π)	8,74 (nS)	[76]
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	цис-CH <sub>3</sub> SCH=CHSCH <sub>3</sub>	7,80	9,15	[76]
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	транс-CH <sub>3</sub> SCH=CHSCH <sub>3</sub>	7,85 (π <sub>u</sub> )	8,67 (nS)	[76]
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> S <sub>4</sub>	(CH <sub>3</sub> S) <sub>2</sub> C=C(SCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7,75	8,58	[76]
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NS	H <sub>2</sub> C=C(SCH <sub>3</sub> )N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7,8	8,6	[76]
C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	Cl <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>	9,5(9,34) (2b <sub>3u</sub> , π)	11,4 (3b <sub>3g</sub> , nCl)	[76]
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl	H <sub>2</sub> C=CHCl	10,2(10,0) (2a'', π)	11,7 (7a', nCl)	[87]

Брутто-формула	Название, структурная формула	ЭИ(ЭИ <sub>ад</sub> ) (симметрия)		Ссылки
		ЭИ <sub>1</sub>	ЭИ <sub>2</sub>	
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Cl	аллилхлорид H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> Cl	10,34 ( $\pi_{C=C}$ )	11,3 ( $n_{Cl}$ )	[48, 83]
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> Cl	ClCH=CHCH <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	10,00	—	[48]
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>	10,0(9,83) (2b <sub>1</sub> , $\pi$ )	11,7 (4b <sub>2</sub> , $n_{Cl}$ )	[87]
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<i>цис</i> -ClHC=CHCl	9,8(9,65) (2b <sub>1</sub> , $\pi$ )	11,9 (4b <sub>2</sub> , $n_{Cl}$ )	[87]
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<i>транс</i> -ClHC=CHCl	9,8(9,64) (2a <sub>u</sub> , $\pi$ )	11,9 (5a <sub>g</sub> , $n_{Cl}$ )	[87]
C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	<i>о,о</i> -дихлорстирол C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	9,05(8,70) (b <sub>1</sub> )	9,30 (a <sub>2</sub> )	[77]
C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> C=CHCl	9,6(9,48) (4a'')	11,7 (11a')	[87]
C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl	F <sub>2</sub> C=CFCl	10,24	13,01	[76]
C <sub>2</sub> HF <sub>2</sub> Cl	F <sub>2</sub> C=CHCl	10,04	12,15	[76]
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> FCl	H <sub>2</sub> C=CFCl	10,21	—	[17]
C <sub>2</sub> F <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>	9,82	12,13	[76]
C <sub>4</sub> F <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	<i>транс</i> -F <sub>3</sub> CClC=CClCF <sub>3</sub>	10,55	12,05	[76]
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> SiCl <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> =CH) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	10,8	—	[86]
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> Si <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiClC=CClSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8,96 (7a <sub>u</sub> )	9,75 (12a <sub>g</sub> )	[86]
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> C=CHSiCl <sub>3</sub>	10,7	11,3	[86]
C <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>	Br <sub>2</sub> C=CB <sub>2</sub>	9,264(9,105) (2b <sub>2u</sub> )	—	[88]
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Br	H <sub>2</sub> C=CHBr	9,83(9,83) (a'', $\pi$ )	10,93(10,93) (a', $n_{Br}$ )	[76]
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Br	H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> Br	10,01 ( $\pi_{C=C}$ )	10,20	[76]
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Br	H <sub>2</sub> C=C(Br)CH <sub>3</sub>	9,58 ( $\pi_{C=C}$ )	10,63(10,51) ( $n_{Br}$ )	[76]
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> Br	BrHC=CHCH <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	9,82	—	[48]
C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Br	F <sub>2</sub> C=CFBr	10,11	11,94	[76]
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> FBr	<i>цис</i> -FCH=CHBr	9,75	11,05	[76]
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	9,78 ( $\pi$ )	10,73 ( $n_{Br}$ )	[76]
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Br	<i>цис</i> -CHBr=CHBr	9,44(9,32) (b <sub>1</sub> , $\pi$ )	10,74 (b <sub>2</sub> , $n_{Br}$ )	[76]
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	<i>транс</i> -CHBr=CHBr	9,44(9,30) (a <sub>u</sub> , $\pi$ )	11,05 (a <sub>g</sub> , b <sub>g</sub> , $n_{Br}$ )	[76]
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> Sn	триметилаллилолово (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	8,70 ( $\sigma/\pi$ )	—	[89]
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> Sn	трибутилаллилолово (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> SnCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	8,40 ( $\sigma/\pi$ )	—	[89]
C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> Sn	трифенилаллилолово (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SnCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	8,33 ( $\sigma/\pi$ )	—	[89]
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ClSn	диметилхлораллилолово (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ClSnCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	8,95 ( $\sigma/\pi$ )	—	[89]
C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> ClSn	дибутилхлораллилолово (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> ClSnCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	8,63 ( $\sigma/\pi$ )	—	[89]



Брутто-формула	Название, структурная формула	ЭИ(ЭИ <sub>ад</sub> ) (симметрия)		Ссылки
		ЭИ <sub>1</sub>	ЭИ <sub>2</sub>	
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> Sn	метилхлораллилолово CH <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> SnCH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	9,33 (σ/π)	—	[89]
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> Sn	бутилдихлораллилолово C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> SnCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	9,24 (σ/π)	—	[89]
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> I	H <sub>2</sub> C=CHI	9,33(9,33) (α', π)	10,10(10,10) (α'', π)	[76]
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> I	H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> I	9,75	—	[48]
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	цис-IHC=CIH	8,92 (π)	9,86 (π <sub>1</sub> )	[76]
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> I	транс-IHC=CHI	8,94 (π)	9,60 (π <sub>1</sub> )	[76]
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	I <sub>2</sub> C=CIICH <sub>2</sub> I	9,30 (π)	9,75 (π)	[76]

В первом столбце приведены брутто-формулы соединений, которые расположены в порядке роста числа атомов C, H, N, O, F, Si, S, Cl, Br, Sn, I. Во втором столбце представлены структурные формулы (в случае сложных углеводородов — условные изображения углеродного скелета) и в некоторых случаях — названия соединений. В третьем столбце приведены значения первых двух вертикальных и адиабатических (в скобках) ЭИ. Кроме этого также в скобках приведены симметрия и характер соответствующей ЭИ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ballard K.E. Photoelectron Spectroscopy and Molecular Orbital Theory. N.Y.: Wiley, 1978.
2. Eland J.H.D. Photoelectron Spectroscopy. 2nd ed., L.: Butterworth, 1984.
3. Хохутрассер Р. Молекулярные аспекты симметрии. М.: Мир, 1968.
4. Fukui K. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1982. V. 21. P. 801.
5. Dixon D.A., Smart B.E. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 23. P. 7772.
6. Bischof P., Gleiter R., Hopf H., Lenich F.T. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 19. P. 5467.
7. Frost D.C., Sandhu J.S. // Indian J. Chem. 1971. V. 9. P. 1105.
8. Honegger E., Zhong-zhi J., Heilbronner E. et al. // Helv. chim. acta. 1984. V. 67. № 3. P. 640.
9. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1977.
10. Basch H., Bieri G., Heilbronner E., Jones T.B. // Helv. Chim. Acta. 1978. V. 61. 46.
11. Kamphuis J., Bos H.J.T., Woryell C.W., Runge W. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1986. P. 1509.
12. Jones T.B., Maier J.P. // Int. J. Mass Spectr. 1979. V. 31. № 3. P. 287.
13. Brogli F., Grandall J.K., Kloster-Jensen E. et al. // J. Electron Spectr. Rel. Phen. 1973. V. 2. P. 455.
14. Bernardi F., Mangini A., Epiotis N.D. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 23. P. 7465.
15. Bieri G., Dill J.D., Heilbronner E. et al. // Helv. chim. acta. 1977. V. 60. P. 629.
16. Dommelsmith L.N., Houk K.N., Piedrahita C., Dolbier W.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. N 22. P. 6908.
17. Potts A.W., Benson J.M., Novak I., Svensson W.A. // Chem. Phys. 1987. V. 115. P. 253.
18. Mezz S., Wahlgren U. // Theor. Chim. Acta. 1971. V. 21. P. 323.
19. Fischer-Hjalmaris I., Meza S. // Acta Chem. Scand. 1972. V. 26. P. 2991.
20. Brundle G.R., Robin M.B., Kuebler N.A., Basch H. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 1451.
21. Heaton M.M., El-Talbi M.R. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 12. P. 7198.

22. Гуцев Г.Л., Болдырев А.И., Овчинников А.А. // Журн. структ. химии. 1986. Т. 60. № 11. С. 2756.
23. Niessen W., Dierksen G.H.F., Cederbaum L.S., Domcke W. // Chem. Phys. 1976. V. 18. P. 469.
24. Pople J.A., Beveridge D.L. Approximate Molecular Orbital Theory. N.Y.: Mc Graw-Hill, 1970.
25. Asbrink L., Fridh C., Lindholm E. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. N 15. P. 5501.
26. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1972.
27. Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 4899.
28. Dewar M.J.S., Zebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. // Ibid. 1987. V. 107. P. 3902.
29. Hoffmann R. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 1397.
30. Parr P.G. The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure. N.Y.: Benjamin, 1964.
31. Thiel W. // J. Amer. Chem. 1981. V. 103. P. 1413.
32. Werstiuk N.H., Timmins G. // Can. J. Chem. 1988. V. 66. N 11. P. 2954.
33. Millefiori S., Scarlata G., Millefiori A., Carbone D. // Zeitschr. Physik. Chem. 1981. B. 128. N° 1. S. 63.
34. Koopmans T. // Physica. 1933. V. 1. P. 104.
35. Del Bene J., Jaffe H.H. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 1807.
36. Lauer G., Schulte K.W., Schweig A. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 4925.
37. Smith D.W., Day O.W. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. N° 1. P. 113.
38. Smith D.W., Day O.W. // Ibid. 1975. V. 62. N° 1. P. 115.
39. Bickup B.T., Snijders J.G. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 153. N° 1. P. 69.
40. Степанов Н.Ф., Устенко А.А., Дементьев А.И. // Вестн. МГУ, Сер. химия. 1973. № 1. С. 102.
41. Köppel H., Gederbaum L.S., Domcke W. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 110. P. 469.
42. Runge W., Baumann H.F., Hezemans A.M.F. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 105. P. 2537.
43. Köppel H., Gederbaum L.S., Domcke W., Skaik S.S. // Angew. Chem. 1983. V. 95. P. 221.
44. Elsevier C.J., Vermeer O., Gedanken A., Runge W. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 105. P. 2537.
45. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры // Под ред. Д. Сегала. М.: Мир, 1980.
46. Houk K.N., Munhausen L.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. N° 4. P. 937.
47. Delwiche J., Praet M.-Th., Caparace G. et al. // J. Electron Spectr. Rel. Phen. 1979. V. 16. P. 35.
48. Nelson D.J., Cooper P.J., Soundararajan R. // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. N° 4. P. 1414.
49. Duke C.B., Yip K.L., Ceasar G.P. et al. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 256.
50. Nakatsuji H. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. N° 8. P. 3703.
51. Фурич Г.Г., Зибарев А.В., Мазалов Л.Н., Юматов В.Д. Электронная структура фторорганических соединений. Новосибирск: Наука, 1988.
52. Фокин А.В., Ландау М.А. Фториды фосфора и фторолефины. М.: Наука, 1989.
53. Аколян М.Е., Головин А.В., Родин А.А., Сергеев Ю.Л. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 8. С. 1297.
54. Pappas J.A. // J. Mol. Structure. 1974. V. 22. P. 69.
55. Ландау М.А., Фокин А.В., Кабанкин А.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 10. С. 2199.
56. Фокин А.В., Ландау М.А., Кабанкин А.С. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 10. С. 2679.
57. Cell J.A., Kupperman A. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. N° 11. P. 4703.
58. Prasad R.S., Sharma R. // Ind. J. Phys. 1987. V. 61. N° 2. P. 87.
59. Коптюг В.А., Салахутдинов Н.Ф. // Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. № 7. С. 1396.
60. Зыков Б.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 10. С. 2230.
61. Ajo D. Tondello E., Marcuzzi F., Modena G. // J. Crystallogr. Spectrosc. Res. 1989. V. 19. N° 4. P. 683.
62. Mintas M., Jakopic K., Klasinc L. // Croat Chim. acta. 1983. V. 56. N° 2. P. 263.
63. Plemenkov V.V., Butenko O.Ju., Zverev V.V. et al. // J. Mol. Struct. 1990. V. 218. P. 195.
64. Muller K., Privaldi F. // Helv. chim. acta. 1981. V. 64. P. 2508.
65. Hosteny R.P., Dunning T.H., Gilman R.P., Pipano A. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. N° 12. P. 4764.
66. Nasamento M.A.C., Goddard W.A. // Chem. Phys. 1979. V. 36. N° 2. P. 147.
67. Beez M., Bieri G., Bock H., Heilbronner E. // Helv. Chim. Acta. 1973. V. 56. N° 3. P. 1028.
68. Гуцев Г.Л., Болдырев А.И., Овчинников А.А. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 5. С. 1235.

69. Gutzev G.L., Boldyrev A.I., Ovchinnikov A.A. // Int. J. Quantum. Chem. 1986. V. 30. № 5. P. 625. 647.
70. Brogli F., Heilbronner E., Kloster-Jensen E. et al. // Chem. Phys. 1974. V. 4. P. 107.
71. Табер А.М., Мушнина Е.А., Кренчель Б.А. Алленовые углеводороды. М.: Наука, 1987.
72. Haselbach E. // Chem. Phys. Lett. 1970. V. 7. P. 428.
73. Cederbaum L.S., Domcke W., Köppel H., Niessen W. // Chem. Phys. 1977. V. 26. № 2. P. 169.
74. Синеговская Л.М., Ерошенко С.В., Тарасова О.А. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 1. С. 81.
75. Gleiter R., Saalfrank R.W., Paul W. et al. // Chem. Ber. 1983. B.116. № 8. S. 2888.
76. Rao C.N.R., Basu P.K., Hedge M.S. // Applied Spectroscopy Reviews. 1979. V. 15. № 1. P. 1.
77. Воина В.И., Вилесов Ф.И. // Успехи фотоники. Л.: ЛГУ, 1975. Вып. 5. С. 3.
78. Bieri G., Burger F., Heilbronner E., Maier J.P. // Helv. chim. acta. 1977. V. 60. P. 2213.
79. Bieri G., Asbrink L. // J. El. Spectr. Rel. Phenom. 1980. V. 20. P. 149.
80. Brogli F., Heilbronner E., Wirz J. et al. // Helv. Chim. Acta. 1975. V. 58. P. 2620.
81. Hill W.E., Ward C.H., Webb T.R., Worley S.D. // Inorg. Chem. 1979. V. 18. № 7. P. 2029.
82. Kobayashi T., Arai T., Sakuragi H. et al. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1981. V. 54. № 6. P. 1658.
83. Bieri G., Asbrink L. // J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. 1982. V. 27. P. 129.
84. Хельмер Б.Ю., Мазалов О.И., Шуваев А.Т., Шелепин О.Е. // Журн. структ. химии. 1981. Т. 22. № 2. С. 135.
85. Sell J.A., Mintz D.M., Kuppermann A. // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 58. № 4. P. 601.
86. Ермаков А.И., Кириченко Э.И., Макрушин Н.А. "Таблица потенциалов ионизации кремнийсодержащих соединений" 43 с. Моск. хим.-технол. ин-т. Деп. в ВИНТИ 29.03.83 № 1574—83; 1983. М.

Государственный институт  
прикладной химии, Санкт-Петербург;  
Санкт-Петербургский государственный  
университет;  
Университет дружбы народов  
им. П. Лумумбы, Москва

Дата поступления  
20.02.1992 г.

## ALKENES: REACTIVITY AND ELECTRON STRUCTURE

*Barabanov V.G., Golovin A.V., Rodin A.A., Ustenko A.A.*

The modern methods for the calculations of alkene electron structure have been discussed. Analysis of the photoelectron spectra of alkenes have been undertaken. Based on the experimental data and quantum-chemical calculations the relation of molecular properties and their orbital structure have been reviewed. The systematic comparison of the related structural parameters of alkenes with their reactivity have been discussed. The ionisation energy values of alkenes have been stated.

The bibliography includes 86 references.