

Орбитальные взаимодействия через пространство и через σ -связи

Э.И.Бродская, Г.В.Ратовский, М.Г.Воронков

Иркутский институт органической химии Сибирского отделения Российской академии наук
664033, Иркутск, ул.Фаворского, 1, телефон (395–2) 46–0245

Институт нефтеуглехимического синтеза при Иркутском государственном университете
664033, Иркутск, ул.Лермонтова, 126

Рассматривается современное состояние одной из сравнительно новых теоретических концепций в органической химии — взаимодействие двух гетероатомов, обладающих неподеленной электронной парой, или группировок, включающих π -связь, через систему разделяющих их σ -связей. Обсуждаются два механизма такого взаимодействия — через пространство и через σ -связи. Эти взаимодействия оцениваются по данным УФ-, фотоэлектронной, электронной трансмиссионной спектроскопии и квантовой химии. Иллюстрируется влияние указанных взаимодействий на реакционную способность молекул.

Библиография — 139 ссылок.

Оглавление

I. Введение	975
II. Взаимодействия между эквивалентными заместителями, обладающими неподеленными электронными парами или π -электронными системами	975
III. Взаимодействия между неэквивалентными заместителями	983
IV. Влияние взаимодействия через σ -связи на реакционную способность органических соединений	987

I. Введение

Для качественной и количественной оценок взаимного влияния заместителей в органической или элементоорганической молекуле используется широкий ассортимент различных электронных эффектов: α -эффект — взаимодействие двух непосредственно связанных гетероатомов, обладающих неподеленными электронными парами (НЭП);^{1,2} геминальное взаимодействие (также именуемое α -эффектом) — взаимодействие двух заместителей, разделенных одним атомом углерода или другого элемента;³ орбитальное взаимодействие через пространство или через σ -связи — взаимодействие заместителей, разделенных σ -связями; аномерный эффект;^{4–7} эффект «заячьих ушей» или «хоккейных клюшек»;^{8,9} вицинальное взаимодействие (β -эффект) — взаимодействие заместителей, разделенных двумя углеродными атомами;^{10–12} эффект альтернации (эффект поля);¹³ индуктивный эффект;¹⁴ сверхсопряжение (гиперконъюгация);^{15–17} различные виды сопряжения^{18,19} и др.

Э.И.Бродская. Доктор химических наук, заведующая лабораторией физико-органической химии ИриОХ СО РАН. Область научных интересов: молекулярные взаимодействия в органических соединениях.

Г.В.Ратовский. Старший научный сотрудник Института нефтеуглехимического синтеза. Исследования в области спектроскопии ненасыщенных органических соединений.

М.Г.Воронков. Академик, директор ИриОХ СО РАН. Область научных интересов: органическая и элементоорганическая химия.

Дата поступления 18 марта 1993 г.

В 1968–1971 гг. Хоффман^{20,21} рассмотрел взаимодействие между разделенными σ -связями гетероатомами, обладающими неподеленными электронными парами или π -электронными системами. На примере бирадикальных систем он проанализировал два типа орбитальных взаимодействий — через пространство и через σ -связи. Мерой орбитальных взаимодействий служит расщепление энергетических уровней (ΔE): так, при наличии таких взаимодействий энергетические уровни должны быть вырождены, а при отсутствии — иметь близкие энергии. Ниже рассматривается современное состояние этой проблемы. За рубежом опубликовано несколько обзоров^{17,18,22–28} на данную тему, однако они в основном базируются на рассмотрении лишь отдельных классов соединений и различаются теоретическим подходом. К сожалению, в отечественной литературе данная проблема не нашла должного отражения.

II. Взаимодействия между эквивалентными заместителями, обладающими неподеленными электронными парами или π -электронными системами

1. Модельные представления

Согласно теории возмущений, при взаимодействии двух вырожденных электронных уровней n_1 и n_2 молекулы (n_1 и n_2 — орбитали НЭП одинаковых гетероатомов или π -орбитали ненасыщенных группировок) через пространство образуются два новых электронных уровня — низкоэнергетический, соответствующий связывающей комбинации ($n_1 + n_2$), и высокоэнергетический, соответствующий

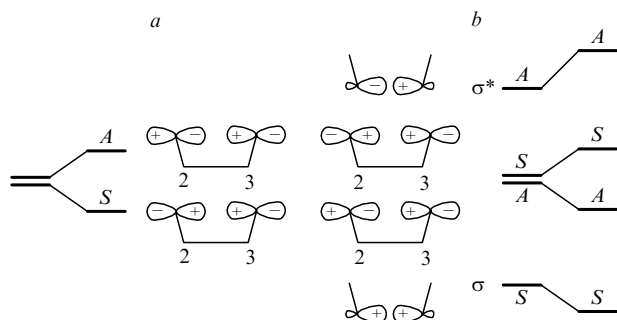


Рис. 1. Схема взаимодействий орбиталей через пространство (a) и через σ-связи (b)²⁰

разрыхляющей комбинации ($n_1 - n_2$). Для бирадикальной системы (для которой проводилось первоначальное рассмотрение) с тремя разделяющими σ-связями относительно оси симметрии, проходящей перпендикулярно связи C(2)–C(3) (рис. 1), комбинация ($n_1 + n_2$) является симметричной (S или n^+), а ($n_1 - n_2$) — антисимметричной (A или n^-). Взаимодействие через пространство приводит к понижению энергии уровня S по сравнению с A ($E_S < E_A$). При рассмотрении взаимодействий через σ-связи считают, что относительно оси симметрии связывающая σ-орбиталь связи C(2)–C(3) симметрична, а разрыхляющая σ*-орбиталь антисимметрична. С учетом возможности смешивания только орбиталей подобной симметрии ($n_1 + n_2$)-орбиталь взаимодействует с σ-орбиталью, а ($n_1 - n_2$) — с σ*-орбиталью. При этом энергия уровня S повышается, а уровня A понижается. «Отталкивание» уровней приводит к более низкой энергии уровня A по сравнению с S ($E_S > E_A$), их расщепление ΔE является функцией перекрытия указанных орбиталей. Влияние связей C(1)–C(2), C(3)–C(4) и C–H на относительное положение E_S и E_A незначительно.^{20, 21}

В общем случае взаимодействие через σ-связи зависит лишь от перекрытия НЭП гетероатомов с σ- и σ*-орбиталями центральной связи C(2)–C(3). Степень перекрытия не зависит от вращения вокруг этой связи, но существенно зависит от вращения вокруг связей C–X, так как при этом нарушается симметрия. На основании теории возмущений смещения уровней S и A (ΔE_S и ΔE_A) могут быть вычислены по формуле²¹

$$\Delta E_i = \frac{|H_{ij}|^2}{E_i - E_j},$$

где $H_{ij} = \int \psi_i^* H \psi_j d\tau$ — матричный элемент возмущения, E_i , E_j — энергии взаимодействующих уровней. Хоффман не обсуждал влияние разности энергий ($E_i - E_j$) на значения ΔE_S и ΔE_A . Можно лишь отметить, что если E_j — энергия занятой σ-орбитали, то $|E_i - E_j| \approx 0.3$ эВ, а если E_j — энергия вакантной орбитали, то $|E_i - E_j| \approx 10$ эВ.²⁰ Если терминальные заместители в молекуле сближены, преобладает взаимодействие через пространство, а если удалены на расстояние более 3 Å, то преобладает взаимодействие через σ-связи.

Модельные вычисления, выполненные полуэмпирическими методами, привели к некоторым важным заключениям об орбитальных взаимодействиях через систему m промежуточных σ-связей.^{20, 21, 29–32}

1. Порядок энергетических уровней, образующихся при взаимодействии через m промежуточных σ-связей, зависит от их числа: $E_S < E_A$ для четных значений m и $E_S > E_A$ для нечетных m . Из этого правила четности следует, что взаимодействия через пространство и через m σ-связей усиливают друг друга в случае четных значений m , и ослабляют в случае нечетных m (когда эти взаимодействия противоположны).

2. Для данного значения m орбитальные взаимодействия через m σ-связей зависят от геометрии σ-остова и максимальны при *транс*-строении σ-скелета. Так, проявление орбитальных взаимодействий через четыре σ-связи ослабляется в следующем порядке изменения конформации молекулы: *транс, транс* > *цис, транс* > *цис, цис*.

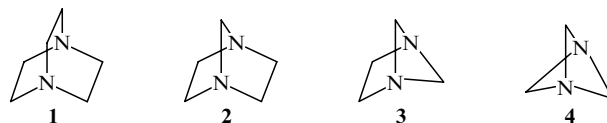
3. Взаимодействие через σ-связи в целом стабилизирует молекулу, однако σ-связь C–C во фрагменте X–C–C–X при этом ослабляется.

Основными экспериментальными методами изучения орбитальных взаимодействий через пространство или σ-связи являются фотоэлектронная,³³ электронная трансмиссионная (захвата электрона)³⁴ и УФ-спектроскопия.

2. Диазбициклоалканы

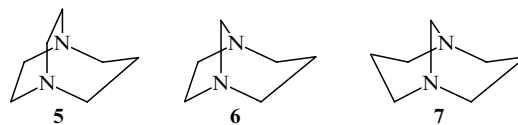
Методами фотоэлектронной спектроскопии и квантовой химии изучены взаимодействия через пространство и через σ-связи в диазбициклических системах.^{20, 21, 35–41} Квантово-химические расчеты расширенным методом Хюккеля²⁰ и МЧПДП/2³⁶ молекулы 1,4-дiazabiцикло[2.2.2]октана (**1**) подтвердили, что уровень n^+ выше уровня n^- на 1.57 и 1.36 эВ соответственно. Метод фотоэлектронной спектроскопии дает значение 2.13 эВ.³⁵ Анализ колебательной структуры полос в фотоэлектронном спектре **1** также подтверждает, что $n^+ > n^-$ (см.³⁷).

Квантовохимические расчеты diazabiциклоалканов **1–4** демонстрируют влияние числа промежуточных σ-связей на относительное расположение уровней.²⁰

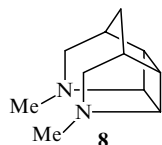


В ряду молекул **1–4** число метиленовых мостиков, содержащих две промежуточные σ-связи, уменьшается, что приводит к ослаблению взаимодействия через σ-связи и усилению взаимодействия через пространство из-за сближения атомов азота. При этом изменяется порядок уровней S и A: для молекулы **1** уровень a_2' (A) ниже a_1' (S) ($\Delta E = 1.573$ эВ); для **2** при той же последовательности уровней $\Delta E = 0.371$ эВ; для **3** уже имеет место обратное расположение уровней, т.е. $S < A$ ($\Delta E = -0.605$ эВ); и для **4** уровень S значительно ниже A ($\Delta E = -2.878$ эВ).

Фотоэлектронные спектры 1,5-дiazabiцикло[3.2.2]нонана (**5**), 1,5-дiazabiцикло[3.2.1]октана (**6**), 1,5-дiazabiцикло[3.3.1]нонана (**7**)



и различных производных пиперазина и гидроксипиримидина свидетельствуют, что величина расщепления ΔE для 1,3- и 1,4-диаминов зависит от пространственной ориентации НЭП атомов азота³⁸ (рис. 2). Описано влияние напряжения цикла на энергии ионизации бициклических диаминов.³⁹ Низкие потенциалы ионизации (7.29 и 8.24 эВ) N,N-диметил-2,7-дiazатетрацикло[3.3.3.0^{4,9}0^{8,11}]ундекана (**8**) и значительное расщепление ΔE энергетических уровней НЭП атомов азота (0.95 эВ) интерпретированы исходя из взаимодействий НЭП атомов азота через пространство ($n^- > n^+$) (неподеленные пары ориентированы внутрь ундеканового остова под углом 70°).⁴¹



Неэмпирические расчеты в базисе ОСТ-3ГФ 1,4-диазабициклооктана **1** и двух модельных молекул, содержащих соответственно одну и две С—С-связи между двумя атомами азота, свидетельствуют, что за расщепление двух орбиталей НЭП в основном ответственны два типа взаимодействий — первый тип включает взаимодействие между НЭП азота и центральной связью С—С в одном и том же фрагменте N—C—C—N, а второй — взаимодействие между соседними связями N—C в разных фрагментах.⁴⁰

3. Кислород- и серосодержащие гетероциклы

Согласно симметрии ближайшего окружения атомов кислорода или серы в насыщенных эфирах и сульфидах, их верхние занятые несвязывающие МО имеют симметрию π -типа (p_z -орбитали) (табл. 1). Взаимодействию через пространство и через σ -связи в гетероциклических молекулах, содержащих как минимум два атома кислорода и серы, посвящен ряд исследований.^{24, 42–47}

Из анализа фотоэлектронных спектров 1,4-диоксана (**13**) и 1,4-дитиана (**14**) следует, что расщепление верхних занятых уровней, обусловленное взаимодействием НЭП атомов кислорода и серы, равно 1.22 и 0.45 эВ соответственно. Прямое перекрывание p_z -орбиталей НЭП в этих молекулах невозможно, так как они имеют конформацию «кресла», поэтому основным является взаимодействие через σ -связи. Более расщепление для 1,4-диоксана по сравнению с 1,4-дитианом может быть следствием лучшего энергетического соответствия орбиталей НЭП σ -орбиталям связей С—С.

В 1,3-диоксане (**12**) и 1,3-дитиане (**15**), также имеющих конформацию «кресла», возможно прямое перекрывание НЭП гетероатомов, которое более эффективно в случае 1,3-дитиана.⁴² Расчеты методом МПДП подтверждают, что взаимодействие НЭП атомов серы в 1,3-дитиане осуществляется через пространство, а в 1,4-дитиане — через σ -связи.⁴⁷

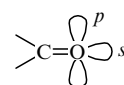
4. Дикарбонильные соединения

В дикарбонильных соединениях также возможны оба типа взаимодействий несвязывающих n -орбиталей атомов кисло-

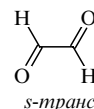
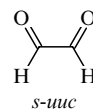
Таблица 1. Вертикальные потенциалы ионизации НЭП кислород- и серосодержащих гетероциклов⁴²

Соединение	ПИ (n), эВ		ΔПИ (n), эВ
1,3-Диоксолан (9)	10.10	10.65	0.55
2,2-Диметил-1,3-диоксолан (10)	9.71	10.20	0.49
Тетрагидропиран (11)	9.50		
1,3-Диоксан (12)	10.10	10.35	0.25
1,4-Диоксан (13)	9.43	10.65	1.22
Тиан (14)	8.45		
1,3-Дитиан (15)	8.54	8.95	0.41
1,4-Дитиан (16)	8.58	9.03	0.45
1,4-Тиоксан (17)	8.67 (S)	10.0 (O)	

рода.^{17, 33, 48–60} При описании МО карбонильной группы с учетом ее симметрии две неэквивалентных орбитали соответствуют НЭП кислорода p - и s -типа⁴⁸ или p - и sp -типа^{19, 61} (энергия орбитали p -типа выше).

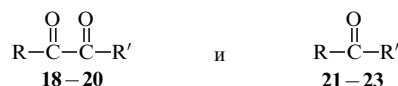


В молекулах, содержащих две карбонильные группы, в результате взаимодействий несвязывающих орбиталей p -типа энергетические уровни расщеплены. Их порядок $n_A < n_S$ следует из квантовохимических расчетов s - cis - и s - $trans$ -конформеров глиоксаля в предположении идеальной геометрии.



Величина ΔE для s - cis -глиоксаля равна 1.46 (РМХ) или 2.96 эВ (ППДП), а для s - $trans$ -глиоксаля 1.46 (РМХ) или 3.27 эВ (ППДП).⁴⁸ Экспериментально измеренное значение ΔE составляет 1.6 эВ.³³ Взаимодействие через пространство в s - cis -глиоксале незначительно вследствие малой величины интеграла перекрывания (0.011) двух орбиталей p -типа (расчеты РМХ). Однако при уменьшении валентного угла ССО связывание через пространство увеличивается. При этом энергия уровня A повышается, а для уровня S почти не меняется.

Аналогичные эффекты выявлены⁵⁰ при анализе фотоэлектронных спектров 1,2-дикетонов **18–20** и соответствующих кетонов **21–23**



18, 21: R = R' = *cyclo*-C₃H₅;
19, 22: R = *cyclo*-C₃H₅, R' = Me;
20, 23: R = R' = Me

Низкоэнергетические интенсивные пики с колебательной структурой в спектрах трех монокарбонильных соединений **21–23** в основном обусловлены ионизацией электрона с локализованной p -орбитали НЭП кислорода. В спектрах 1,2-дикетонов **18–20** наблюдаются более высокие по энергии диффузные полосы. Взаимодействие несвязывающих n -орбиталей атомов кислорода через σ -связи приводит к расщеплению n_S - и n_A -уровней, составляющему ~2 эВ (табл. 2).

Фотоэлектронный спектр пентацикло-[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекана-8,11-диона (**24**) свидетельствует

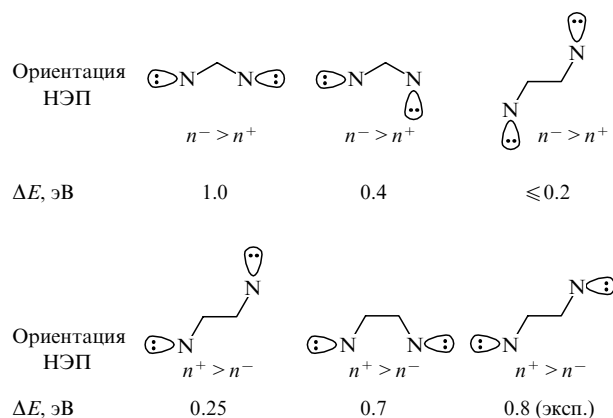
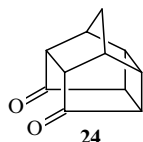


Рис. 2. Величины расщеплений уровней энергии неподеленных пар в 1,3- и 1,4-диаминах³⁸



о значительном расщеплении n -уровней НЭП кислорода (0.55 эВ).⁶⁰ Вклад в это расщепление взаимодействия двух атомов кислорода через пространство очень мал, так как они значительно удалены друг от друга (4.05 Å).^{62, 63} Взаимодействие n -орбиталей НЭП кислорода с σ -орбиталями остова возрастает, если С—С-связи, разделяющие карбонильные группы, входят в напряженную систему (трех- или четырехчленный цикл).^{55, 57}

В фотоэлектронных спектрах циклогексан-1,4-диона и его производных **25–32** анализ двух первых ионизационных полос свидетельствует об увеличении расщепления между n^+ - и n^- -комбинациями орбиталей от 0.2 эВ в спектрах **25** до 0.6 эВ в спектрах соединений **29** и **30** и до 0.9 эВ в спектрах **26** (рис. 3). Это объясняется усилением n^- , σ -взаимодействия при переходе от соединения **25** к **29** и **30** и далее к **26**, в то время как n^+ , σ -взаимодействие в этих молекулах остается практически постоянным.⁵⁷

Изучение фотоэлектронных спектров большого ряда α -, β -, γ - и δ -дикарбонильных соединений показало (энергии ионизации n^+ и n^- рассчитаны методами ППДП/С и ППДП/2), что наибольшее взаимодействие через σ -связи наблюдается в α -дикарбонильных соединениях (Δ ПИ = 1.5 ÷ 3.1 эВ).²³ Величина этого взаимодействия не зависит от величины двугранного угла между плоскостями карбонильных групп,⁴⁹ но быстро уменьшается с увеличением числа промежуточных групп CH_2 между двумя карбонильными группами. Энергетический порядок несвязывающих МО обусловлен отнесением дикарбонильных соединений к двум классам: к первому классу относятся соединения с коаксиальными карбонильными группами, ко второму — с некоаксиальными. Так, правило четности, выполняемое для ациклических дикарбонильных соединений с некоаксиальными карбонильными группами, нарушается для циклических, в которых карбонильные группы коаксиальны (С=О-связи находятся на одной оси).²³ Например, для 2,2,4,4-тетраметилциклобутан-1,3-диона (**33**), в котором НЭП атомов кислорода взаимодействуют через четыре σ -связи, порядок уровней $n^+ > n^-$, в то время как для тетраметил-1,4-бензохинона (**34**), в котором взаимодействие НЭП осуществляется через пять σ -связей, порядок уровней $n^- > n^+$, хотя согласно правилу четности он должен

быть обратным для этих соединений. Для производных циклогексан-1,4-диона также наблюдается обратный порядок уровней: $n^- > n^+$. Так как у всех симметричных четырех- и шестичленных циклоалкандионов карбонильные группы лежат практически в одной плоскости и являются коаксиальными, их молекулы обладают центром симметрии⁵⁷ (рис. 4). В таких соединениях p -орбиталь НЭП кислорода взаимодействует с групповой σ -орбиталью, включающей две С—С-связи, образованные углеродным атомом карбонильной группы. В отличие от модели, предложенной Хоффма-

Таблица 2. Потенциалы ионизации карбонильных соединений⁵⁰

Соединение	ПИ, эВ	Отнесение ^a
1,2-Дициклопропилэтан-1,2-дион (18)	9.09	n_S
	10.40 11–12	e_A, e_S и n_A
1-Циклопропилпропан-1,2-дион (19)	9.33	n_S
	10.78 11.35	e_A, e_S и n_A
Диацетил (20)	9.57	n_S
	11.41	n_A
Дициклопропилкетон (21)	9.28	n_O
	10.43 11.50	e_A, e_S
Метилциклопропилкетон (22)	9.50	n_O
	10.62 11.40	e_A, e_S
Ацетон (23)	9.71	n_O

^a n_O — несвязывающая орбиталь НЭП кислорода; e_S и e_A — симметричная и антисимметричная орбитали циклопропана; n_S и n_A — симметричная и антисимметричная комбинации несвязывающих p -орбиталей атомов кислорода.

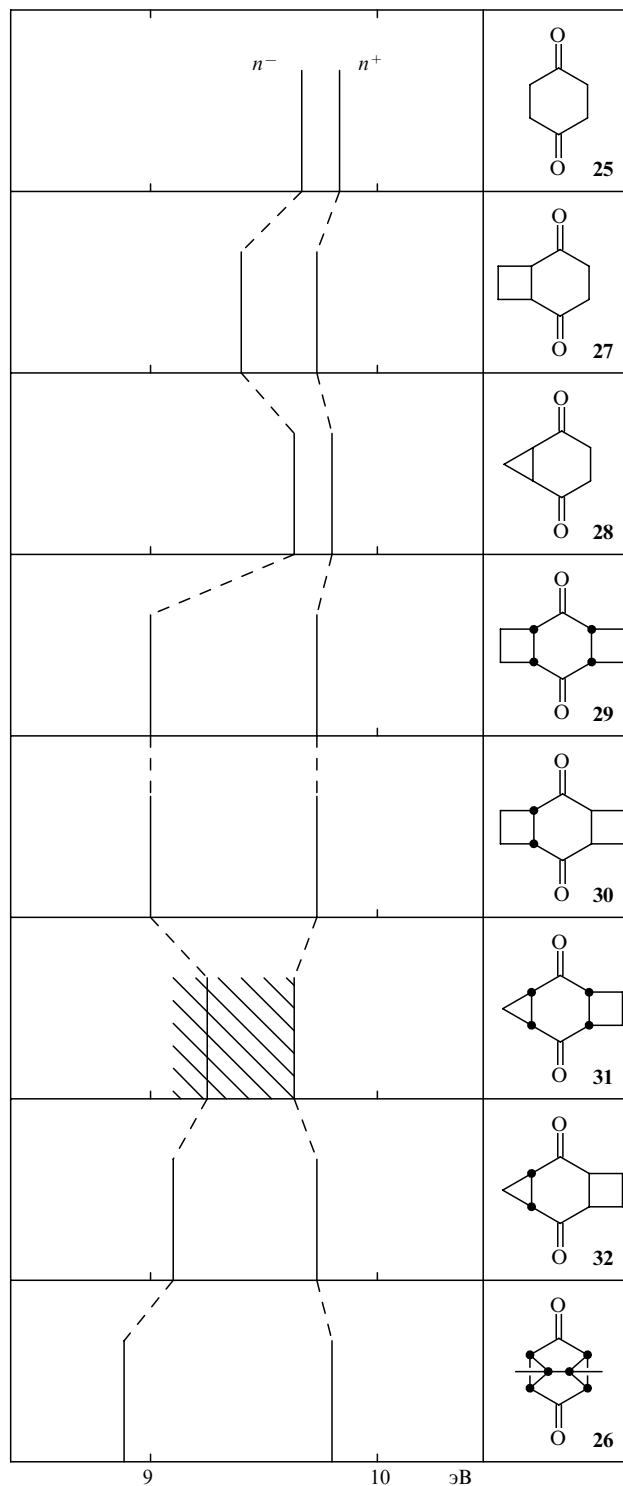


Рис. 3. Диаграмма первых двух полос в фотоэлектронных спектрах соединений **25–32**⁵⁷

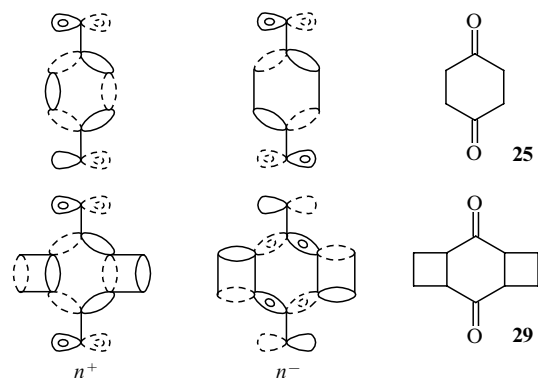


Рис. 4. Схематическое представление верхних занятых МО (n^- , n^+) соединений **25** и **29**. Линии двойного контура определяют более высокую электронную плотность⁵⁷

ном,^{20,21} в которой рассматривалось перекрывание преимущественно одного лепестка p -орбитали НЭП гетероатома с одной σ -орбиталью связи С—С, в этом случае предполагается перекрывание двух лепестков p -орбитали с σ -орбиталями, локализованными на двух С—С-связях. При этом относительно центра симметрии (в отличие от плоскости симметрии) комбинация n^+ является антисимметричной, а n^- — симметричной. Поэтому для соединений с коаксиальными карбонильными группами правило четности не выполняется.

В поляризованном УФ-спектре монокристалла 2,2,4,4-тетраметилциклобутан-1,3-диона (**33**) при низкой температуре наблюдается четыре синглетных n, π^* -перехода.^{51,52} Теоретический анализ (РМХ, ППДП/2, ППДП/С) подтверждает, что именно взаимодействие через σ -связи является главной причиной большого расщепления n -орбиталей НЭП кислорода и n, π^* -переходов.

5. Несопряженные π -электронные системы

В молекулах, содержащих π -электронные системы (двойные или тройные связи, ароматические или гетероароматические фрагменты), разделенные системой σ -связей, также проявляются оба типа рассматриваемых взаимодействий — через пространство и через σ -связи.^{22,25,27} Взаимодействия через пространство в соединениях этого типа разделяют на два типа — гомосопряжение^{17,64} и спиросопряжение.⁶⁵

Эффект гомосопряжения можно продемонстрировать на примере циклогекса-1,4-диена (**35**), циклоокта-1,5-диена (**36**), циклонона-1,4,7-триена (**37**), [2.2. m]бицикланов (**38**), [2.2]парадифенола (**39**).^{22,27,66,67}

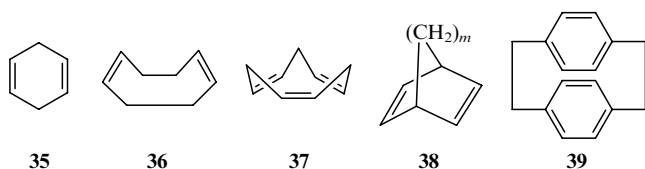


Таблица 3. Потенциалы ионизации (эВ) бициклических диенов **38** и циклогекса-1,4-диена **35**²²

Полоса ионизации	Энергия ионизации	m						35
		0	1	2	3	4	∞	
1	ПИ _{v,1}	9.4	8.7	8.8	9.0	8.9	8.6	8.8
2	ПИ _{v,2}	9.7	9.5	9.4	9.2	9.3	9.6	9.8
	ЛПИ	0.3	0.8	0.6	0.2	0.3	1.0	1.0

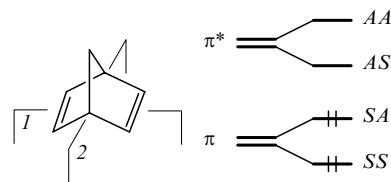
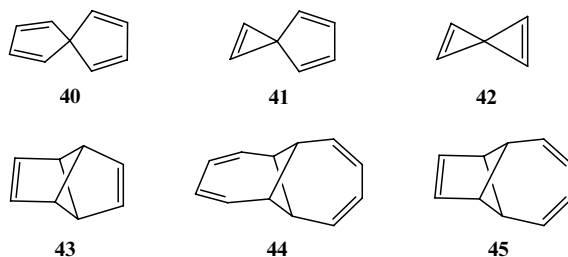


Рис. 5. Электронные уровни норборнадиена **38** ($m = 1$) до и после взаимодействия через пространство (обозначения S и A даны относительно зеркальных плоскостей 1 и 2, приведенных слева)⁶⁶

В норборнадиене **38** ($m = 1$) преобладает взаимодействие через пространство.⁶⁶ Исходя из наличия двух плоскостей симметрии (рис. 5), энергетический уровень, соответствующий симметричной комбинации занятых π -орбиталей (SS), имеет более низкую энергию, а энергетический уровень, соответствующий антисимметричной комбинации (SA), — более высокую. Аналогично, симметричной комбинации вакантных π^* -орбиталей (AS) отвечает уровень с более низкой энергией, а антисимметричной (AA) — с более высокой.

Эффект спиросопряжения проявляется в молекулах, в которых связанные друг с другом циклы содержат ненасыщенные фрагменты, лежащие во взаимно перпендикулярных плоскостях (соединения **40–42**).^{65,68–70}



Из-за специфической симметрии этих молекул в основном проявляется взаимодействие занятой (π) и вакантной (π^*) орбиталей ненасыщенных фрагментов через пространство. Групповые орбитали, являющиеся комбинацией $\pi(\pi^*)$ -орбиталей двух ненасыщенных фрагментов, имеют симметрию a_2 и b_1 .⁶⁸ Для молекул **40–42**, обладающих спиросцентром, взаимодействие через σ -связи незначительно, и уровень b_1 ниже уровня a_2 . Для соединений **43–45** взаимодействие через σ -связи промежуточного четырехчленного цикла более существенно, и соотношение энергетических уровней обратно ($b_1 > a_2$).^{68,70} Эти различия определяют особенности фотоэлектронных и УФ-спектров спиросоединений.^{65,69,70} Так, величина расщепления указанных уровней спиро[4.4]нонотетраена (**40**) по данным фотоэлектронных и УФ-спектров равна 1.23 эВ.⁶⁵

Для оценки относительных вкладов взаимодействий через пространство и через σ -связи в табл. 3 приведены экспериментальные энергии π -ионизации ПИ_{v,1} и ПИ_{v,2} бициклических диенов **38** в зависимости от числа метиленовых групп (m): бензола Дьюара ($m = 0$), норборнадиена ($m = 1$), бицикло[2.2.2]октадиена ($m = 2$), бицикло[3.2.2]нона-6,8-

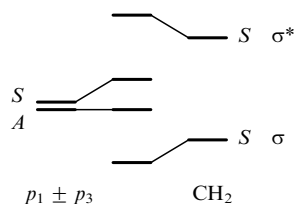


Рис. 6. Диаграмма орбитальных взаимодействий для радикала триметилена²¹

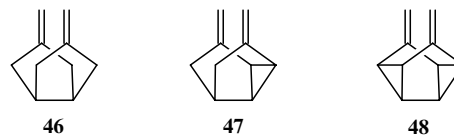
диена ($m = 3$), бицикло[4.2.2]дека-7,9-диена ($m = 4$) и гипотетического углеводорода ($m = \infty$). Последняя система моделируется плоским циклогекса-1,4-диеном (**35**). Расщепление $\Delta\text{ПИ}_v$ должно уменьшаться монотонно с возрастанием двугранного угла между плоскостями двойных связей. Однако оно проходит через минимум в случае соединения **38** ($m = 3$), а потом снова увеличивается до 1.0 эВ для гипотетического углеводорода ($m = \infty$). Это свидетельствует о компенсации взаимодействий через пространство и через σ -связи. В соединениях с $m = 1$ и 2 доминирует взаимодействие через пространство между π_a - и π_b -орбиталями, в то время как в молекулах с $m = 3$; 4 и ∞ преобладает взаимодействие через σ -связи.

Эффективной связующей единицей двух π -электронных систем в структуре типа $\pi_1-\text{CH}_2-\pi_2$ является одиночная метиленовая группа. Для взаимодействия подходят ее π -симметричные комбинации локализованных на связях C—H орбиталей σ и σ^* (псевдо- π -орбитали). Диаграмма взаимодействия²¹ показывает результат смешивания σ - и σ^* -орбиталей с двумя p -орбиталями радикала триметилена (рис. 6). При этом антисимметричная комбинация p -орбиталей по симметрии не может смешиваться с псевдо- π -орбиталями группы CH_2 . В четырехчленных циклических системах взаимодействие между эндоциклическими n_0 - или π -орбиталями также происходит за счет псевдо- π -орбиталей.^{26, 71, 72}

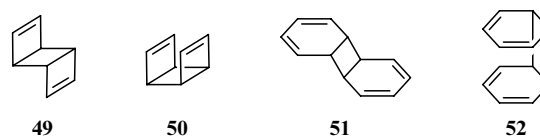
Наиболее ярко взаимодействие через σ -связи проявляется в плоском циклогекса-1,4-диене.⁶⁶ В этом соединении π -орбитали двух двойных связей перекрываются с подходящими по симметрии групповыми σ -орбиталями, включающими две C—H-связи метиленовых группировок. В результате взаимодействия π -орбиталей двух двойных связей через две метиленовые группировки наблюдается обратный порядок расщепления SS - и SA -уровней ($SS > SA$) по сравнению с таковым в норборнадиене, где имеет место взаимодействие через пространство ($SS < SA$, рис. 5). Квантово-химические расчеты (PMX) плоской модели циклогекса-1,4-диена подтверждают этот порядок уровней с расщеплением 0.65 эВ (экспериментальное значение 1.0 эВ).⁶⁶

В работе²² рассмотрена зависимость взаимодействия через пространство и через σ -связи от расстояния и взаимной ориентации базисных орбиталей для модельного соединения **35**. В конформере «ванна» циклоокта-1,5-диена (**36**) взаимодействие через пространство должно быть значительным. Однако экспериментально найденное различие между двумя π -полосами составляет всего 0.2 эВ;⁶⁶ в то время как вычисленное расщепление равно 1.67 эВ с порядком $SS < SA$. Причиной этого является то, что в соединении **36** на взаимодействие через пространство накладывается еще взаимодействие π -орбиталей с SS -комбинацией σ -связей C(3)—C(4) и C(7)—C(8), идеально ориентированных для осуществления взаимодействия двух π -электронных систем через σ -связи. Это дестабилизирует π - SS -комбинацию. С учетом этого факта вычисленная степень расщепления уменьшается до 0.48 эВ. В молекуле **36** в конформации «кресло» взаимодействие через пространство отсутствует, здесь преобладает взаимодействие через σ -связи.

По данным фотоэлектронных и трансмиссионных электронных спектров, подтвержденных квантовохимическими расчетами, взаимодействие двух двойных связей, разделенных σ -скелетом, возрастает в серии соединений **46–48**.^{54, 55} Величина расщепления между энергиями π^+ - и π^- -орбиталей возрастает при переходе от **46** к **47** и к **48** ($0.2 < 0.4 < 1.26$ эВ соответственно). В этих соединениях превалирует взаимодействие через σ -связи, усиливающееся с увеличением жесткости σ -остова,^{58, 59} и оно приводит к инвертированному ($\pi^- < \pi^+$) порядку π -орбиталей.



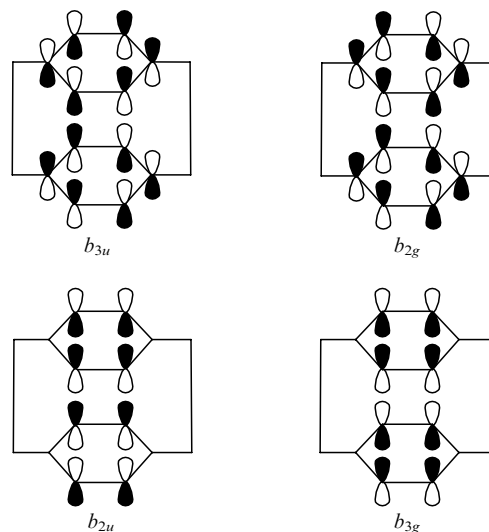
В ряду циклических углеводородов **49–52** величина расщепления (0.6–1.0 эВ) между π -связями больше для анти-изомеров **49** и **51**, что указывает на преобладание взаимодействия через σ -связи.²⁷



Соединение	49	50	51	52
$\Delta\text{ПИ}$, эВ	1.0	0.3	0.67	0.46

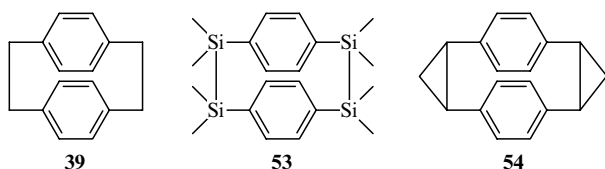
По данным электронной спектроскопии пеннингской ионизации и неэмпирических расчетов в молекулах норборнадиена **38** ($m = 1$) и 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана (**1**) различия симметричных и антисимметричных π -орбиталей обусловлены взаимодействием через пространство или через σ -связи.⁷³ В норборнадиене, где проявляется взаимодействие через пространство, π_S -МО является более рыхлой, чем π_A , и характеризуется большей вероятностью ионизации при электрофильной атаке атомами гелия в метастабильном возбужденном состоянии. В случае же 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана из-за сильного взаимодействия через σ -связи π_A -МО является более рыхлой, чем π_S , и отличается большей вероятностью ионизации.

Орбитальные взаимодействия рассмотрены в [2.2]парациклофане (**39**) и его аналогах, в которых два параллельных ароматических кольца взаимодействуют через пространство и систему σ -связей.^{67, 74} Четыре $e_{1g}(\pi)$ -орбитали двух бензольных колец в соединении **39** образуют четыре линейные комбинации b_{3u} , b_{2g} , b_{2u} и b_{3g} .



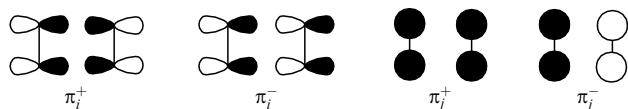
Комбинации b_{2g} и b_{3g} , антисимметричные относительно плоскости, разделяющей параллельные кольца, не могут взаимодействовать с σ -орбиталями мостиковых фрагментов CH_2-CH_2 , интеграл перекрывания между комбинациями b_{2u} и указанными σ -орбиталями фактически равен нулю. Их расщепление (~ 1.5 эВ) обусловлено взаимодействием через пространство.²² Только линейная комбинация b_{3u} может эффективно смешиваться с указанными σ -орбиталями (взаимодействие через σ -связи). Ее энергия существенно зависит от природы мостикового фрагмента.

При переходе от циклофана **39** к его аналогам **53** и **54**



энергия σ -орбиталей мостика, соединяющего бензольные кольца, повышается.^{73, 74} Поэтому происходит смещение энергии ионизации b_{3u} к более низким значениям. В экз-октафторзамещенном [2.2]парациклофана наблюдается противоположное смещение вследствие понижения энергии фрагмента CF_2-CF_2 .^{22, 27}

В молекулах α,ω -алкандинов и их аналогов вследствие цилиндрической симметрии π -системы тройной связи взаимодействие через пространство может осуществляться при различных ориентациях этинильных групп.²⁷ Когда две тройные связи находятся в одной плоскости, образуются два набора связывающих и антисвязывающих линейных комбинаций из двух плоскостных (π_i) и двух внеплоскостных (π_j) π -орбиталей.



При расстояниях между связями $\text{C}\equiv\text{C}$ от 2.5 до 3.5 Å для линейных комбинаций π_j можно ожидать наличия небольшого расщепления, а для π_i — значительного. Данные фотоэлектронной спектроскопии циклоалкандинов **55–59** свидетельствуют о сильной зависимости расщепления энергетических уровней, соответствующих комбинациям π_i

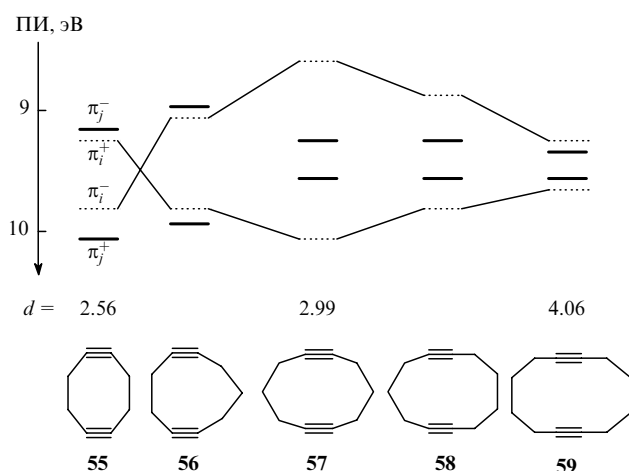


Рис. 7. Потенциалы ионизации в фотоэлектронных спектрах соединений **55–59** как функция среднего расстояния (d) между тройными связями. Сплошная линия показывает внеплоскостные π_j -МО, пунктирная — плоскостные π_i -МО

(рис. 7), от расстояния между тройными связями.⁷⁶

В случае плоскостных π -МО двух групп $\text{C}\equiv\text{C}$, разделенных несколькими σ -связями, в молекулах **55–59** взаимодействие через пространство стабилизирует связывающую (π_i^+) и дестабилизирует антисвязывающую (π_i^-) линейные комбинации, которые обладают различной симметрией относительно плоскости xz (рис. 8, *b*). Взаимодействие π -системы гекса-1,5-диина (**60**) с σ -орбиталью фрагмента CH_2-CH_2 , симметричной относительно плоскости xz , дестабилизирует энергетический уровень π_i^+ , но не изменяет энергию π_i^- -орбитали (рис. 8, *a*). Соответственно уменьшается расщепление уровней, обусловленное взаимодействием через пространство.

Антисимметричная σ -орбиталь триметиленовой цепочки в гепта-1,6-диине (**61**) взаимодействует в основном с π_i^- -орбиталью, повышая ее энергию (рис. 8, *c*). В этом случае взаимодействия через пространство и через σ -связи увеличивают расщепление уровней. Таким образом, взаимодействие π_i^+ и π_i^- -комбинаций с σ -остовом метиленовой цепочки зависит от числа CH_2 -групп: четное число уменьшает расщепление, вызванное взаимодействием через пространство, а нечетное — увеличивает.

Относительные вклады взаимодействий через пространство и через σ -связи зависят также от энергии σ -остова. Так, при изучении орбитальных взаимодействий в соединениях **62–64** более сильные взаимодействия наблюдались в случае

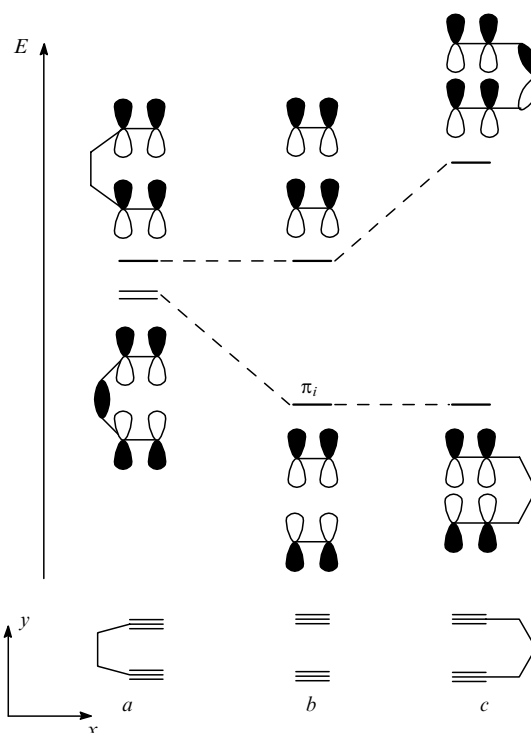
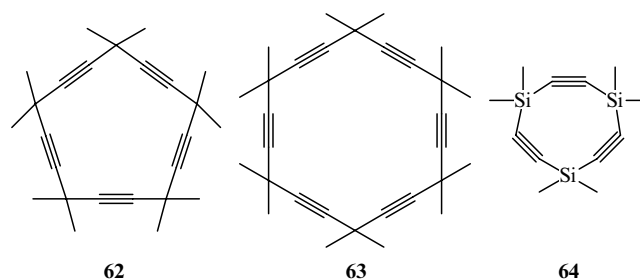
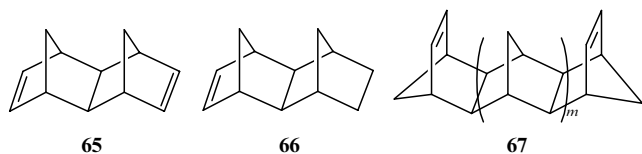


Рис. 8. Взаимодействие плоскостных π -МО двух ацетиленовых фрагментов в гекса-1,5-диине **60** (*a*) и гепта-1,6-диине **61** (*c*) с σ -остовом²⁷

гексаметициклотрисилэтина (**64**), который обладает наиболее высоколежащими σ -орбиталями по сравнению с углеродными аналогами **62** и **63**. В перфторциклоалкадинах с σ -орбиталями низкой энергии вклад π , σ -взаимодействия не велик.²⁷ Таким образом, в перициклинах **62**–**64** превалирует гомосопряжение тройных связей.^{27, 77} Данные фотоэлектронной и трансмиссионной электронной спектроскопии указывают на слабое гомосопряжение в соединениях **62** и **63**, находящихся в катионном и анионном состояниях. Аналогичный эффект обнаружен и для соединения **64**.⁷⁷

Рассмотренная модель Хоффмана в основном применялась для анализа электронного строения соединений, содержащих три или меньшее число промежуточных σ -связей.^{21, 29} Паддон-Роу^{25, 32, 78–85} подробно изучил зависимость взаимодействия π - и n -орбиталей через m σ -связей от значения m для соединений с $m \geq 3$ и от взаимной ориентации σ -связей.



В отличие от модели Хоффмана в первоначальном подходе Паддон-Роу рассматривал взаимодействия π - или n -орбиталей только с занятыми σ -орбиталями. При этом учитывалось возрастание энергии как $\pi^+(n^+)$ - и $\pi^-(n^-)$ -комбинаций орбиталей, так и исходных $\pi(n)$ -орбиталей относительно модельных соединений при взаимодействии с σ -орбиталями. Для четного числа m энергия $\pi^-(n^-)$ -комбинации возрастает на существенно большую величину, чем $\pi^+(n^+)$.^{25, 32} Применение этой модели для описания орбитальных взаимодействий через четыре σ -связи продемонстрировано на рис. 9. Повышение энергии базисной π -орбитали в молекуле гексена-1 на величину x происходит из-за смешивания ее с верхней занятой σ -МО (при этом смешивании нет ограничений по симметрии). Так как верхняя из занятых σ -орбиталей является антисимметричной, то

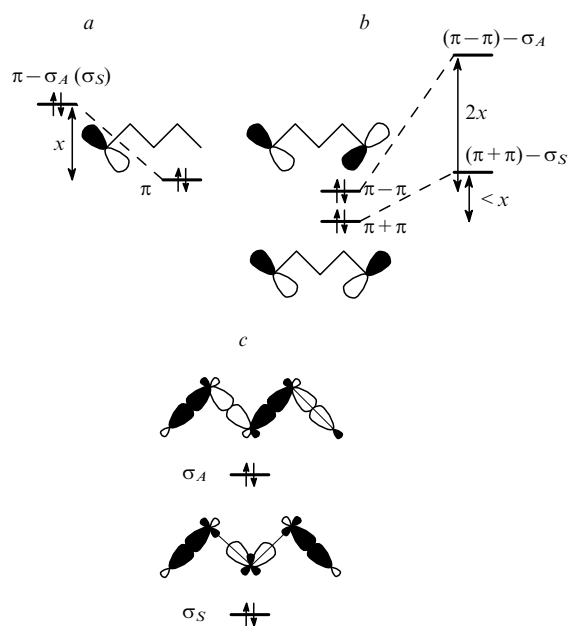


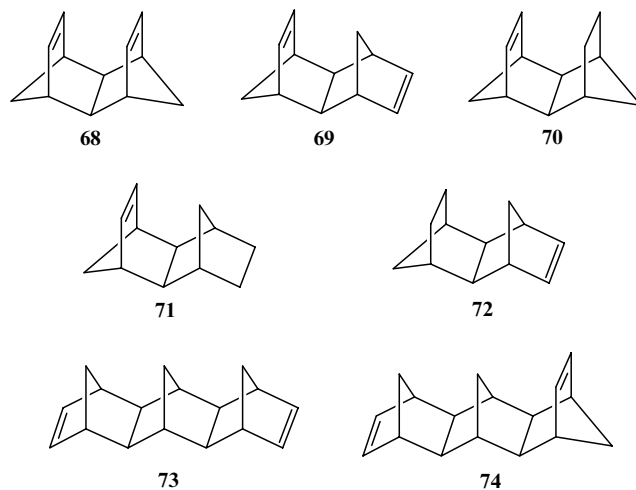
Рис. 9. Схематическое представление σ , π -смешивания в молекулах **65** и **66**.³² *a* — смешивание π - и верхних σ -МО; *b* — смешивание комбинаций $\pi^+ - \pi^-$ с верхними σ -МО; *c* — π - и две верхние занятые орбитали σ -типа (*S* и *A*)

она взаимодействует с π^- -комбинацией, а более низкая по энергии симметричная σ -орбиталь — с π^+ .

В соединении **67** ($m = 1$) энергия π^- -комбинации повышается на величину $2x$ при смешивании с антисимметричной верхней занятой σ -МО. В противоположность этому энергия π^+ -комбинации при смешивании с симметричной занятой σ -МО, имеющей более низкую энергию, повышается незначительно ($\Delta E < x$). Это различие обусловлено двумя факторами: энергии π^- - и σ_A -орбиталей являются более близкими, и перекрывание этих орбиталей больше, чем в случае взаимодействия π^+ - и σ_S -орбиталей.

Анализ фотоэлектронного спектра углеводорода **67** ($m = 1$) подтверждает приведенную выше схему. Первая π -полоса ионизации является широкой. Это свидетельствует о σ , π -смешивании. Достаточно резкая вторая полоса свидетельствует об ионизации электрона с более локализованной π -МО.

Орбитальные взаимодействия через пространство и через четыре и более σ -связей рассмотрены на примере фотоэлектронных спектров углеводородов **65**, **66**, **68**–**72**, потенциалы ионизации которых приведены в табл. 4. Большая величина $\Delta\text{ПИ}(\pi)$ для соединения **65** (0.87 эВ) является следствием взаимодействий через четыре σ -связи,³² а большое значение $\Delta\text{ПИ}$ для **68** (1.26 эВ) обусловлено суммарным вкладом взаимодействий через пространство и через σ -связи. Значение $\Delta\text{ПИ}(\pi)$ для **73** (0.32 эВ) демонстрирует значительное проявление взаимодействий через шесть σ -связей.²⁵



Уменьшение величины π -орбитальных взаимодействий через четыре связи в ряду **65** (0.87 эВ), **69** (0.44 эВ) согласуется с правилом о зависимости орбитальных взаимодействий от геометрии σ -остова: максимальным (при одном и том же m)

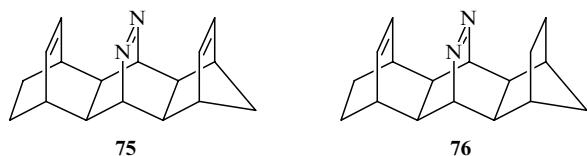
Таблица 4. Вертикальные потенциалы ионизации (эВ) диметано-нафталинов²⁵

Соединение	ПИ(π)	$\Delta\text{ПИ}$	Отнесение
65	8.48 9.35	0.87	π^- π^+
66	8.85		π
68	8.08 9.34	1.26	π^- π^+
69	8.46 8.90	0.44	π^- π^+
70	8.60		π
71	8.65		π
72	8.78		π
73	8.58 8.90	0.32	π^- π^+

будет взаимодействие в молекуле с *транс*-ориентацией σ -связей (*транс*-правило). Действительно, в молекуле **65** σ -связи находятся в *транс,транс*-положении, а в молекуле **69** в *цис,транс*-положении. Однако *транс*-правило явно нарушается при переходе к молекулам, в которых имеет место взаимодействие через шесть σ -связей: $\Delta\Pi$ для соединений **73**, **74**, **67** ($m = 1$) увеличивается в ряду $0.32 < 0.38 < 0.52$ эВ.⁷⁹ Указанная тенденция подтверждается квантовохимическими расчетами и свидетельствует о присутствии дополнительного орбитального взаимодействия, которое максимально проявляется в соединении **67**, в меньшей степени в **74** и фактически отсутствует в **73**. При наличии такого дополнительного взаимодействия, названного латициклическим гиперсопряжением, π -МО двух винильных группировок смешиваются с групповой орбиталью центрального мостика CH_2 , охватывающей две $\text{C}-\text{H}$ -связи.^{81, 83, 86, 87} В отличие от ранее упомянутого перациклического гиперсопряжения в плоском циклогекса-1,4-диене в данных соединениях указанная псевдо- π -орбиталь и π -орбитали двойных связей расположены практически в одной плоскости (см. рис. 9). (В плоском циклогекса-1,4-диене псевдо- π -орбиталь и π -орбитали двух винильных групп расположены перпендикулярно плоскости молекулы.)²¹ Прямая оценка величины π -взаимодействия в молекуле **67** через промежуточную группу CH_2 получена из результатов неэмпирических расчетов.⁸¹

В последующих работах^{80, 82} аналогичные взаимодействия также рассмотрены с учетом участия в них ароматических колец. В ряду полициклических углеводов при увеличении числа промежуточных циклических звеньев, содержащих группы CH_2 с указанной ориентацией, также наблюдается латициклическое гиперсопряжение — взаимодействие через так называемые «ленты» (орбитальные схемы представлены на рис. 10).^{81, 86, 87} В результате происходит эффективная делокализация положительно заряженных «дырок» в катион-радикале несопряженного диена, содержащего две двойные связи, находящиеся на расстоянии 6 Å.⁸⁸

При экспериментальном изучении сродства к электрону соединений **75**, **76** было обнаружено, что в молекуле **75** имеет место латициклическое сопряжение с участием π^* -орбиталей.⁷⁸ Так как индуктивный эффект и взаимодействие через σ -связи в норборненовых фрагментах молекул **75** и **76** идентичны, значительное различие в энергиях ионизации (9.02 и 8.40 эВ в **76** и **75** соответственно) свидетельствует о наличии латициклического $[2 + 2 + 2]$ -сопряжения в **75**, который содержит три параллельные π -связи.^{89, 90}



Механизмы обсуждаемых взаимодействий проанализированы в работе³⁰ по данным полуэмпирических квантовохимических расчетов с использованием локализованных МО. С помощью неэмпирических квантовохимических расчетов в различных базисах изучена зависимость расщепления занятых (π^+ , π^-) и вакантных (π^* , π^-*) орбиталей винильных фрагментов (ΔE) от числа промежуточных σ -связей (m) и их взаимной ориентации.^{91–93} Полученная экспоненциальная зависимость $(\Delta E)^2$ от m позволяет количественно предсказывать экспериментальные расщепления уровней и скорости электронного переноса. Для подобных структур при анализе орбиталей, локализованных на отдельных связях (Natural Bond Orbitals), вычислены вклады отдельных фрагментов при передаче взаимодействия между $\pi(\pi^*)$ -орбиталями. Предсказана лучшая передача взаимодействий через промежуточные $\text{C}-\text{Si}$ -связи.

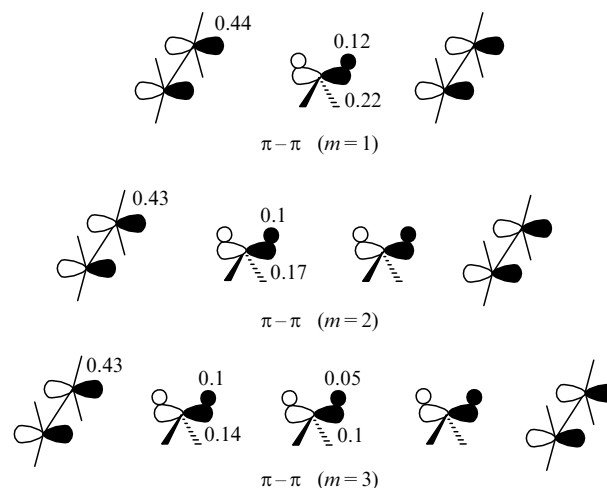


Рис. 10. Формы орбиталей и коэффициенты π, π -взаимодействия, рассчитанные неэмпирическим методом ОСТ-ЗГФ для соединений **67** ($m = 1 \div 3$)⁸¹

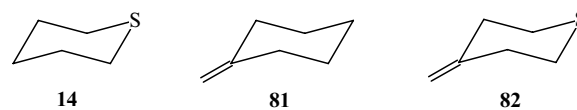
III. Взаимодействия между неэквивалентными заместителями

Взаимодействия через пространство и через σ -связи между неэквивалентными заместителями разделяются на два основных типа: взаимодействие занятых $\pi(n)$ -орбиталей двух заместителей и взаимодействие занятых $n(\pi)$ -орбиталей донора (D) с вакантными π^* - или σ^* -орбиталями акцептора (A). Первый тип взаимодействий наиболее ярко проявляется при анализе фотоэлектронных спектров, а второй — при анализе электронных спектров поглощения и испускания. Во втором случае возможно не только изменение энергии характерных для донора и акцептора электронных переходов, но и появление новых, сопровождающихся существенным внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ) от донора к акцептору.

1. Фотоэлектронные спектры

В фотоэлектронных спектрах аза-, метиленаза-, тиа- и метиленациклоалканонов, а также некоторых кислородных производных взаимодействие занятых $\pi(n)$ -орбиталей двух заместителей обуславливает изменения Π , относящиеся к НЭП гетероатомов (n_s , n_N , n_O) и π -орбиталям ненасыщенного фрагмента. Это приводит к увеличению расстояния между соответствующими энергетическими уровнями.^{94–101}

Увеличение энергетического расщепления уровней, относенных к n - и π -орбиталям, по сравнению с различием их энергий в соответствующих монофункциональных циклических соединениях (например, 0.06, 0.29 и 0.35 эВ для соединений **14**, **81** и **82** соответственно⁹⁶) служит характеристикой указанных взаимодействий (рис. 11).



Величина энергетического расщепления уровней ($\Delta E = 0.47$ эВ) в случае соединения **79** много меньше, чем в случае 1,4-дизабидициклооктана ($\Delta E = 2.1$ эВ³⁵) вследствие более высокой симметрии последнего (D_{3h}). Для производных адамантана **79** и тиациклогексана **81**, содержащих экзациклическую двойную связь или карбонильную группу и

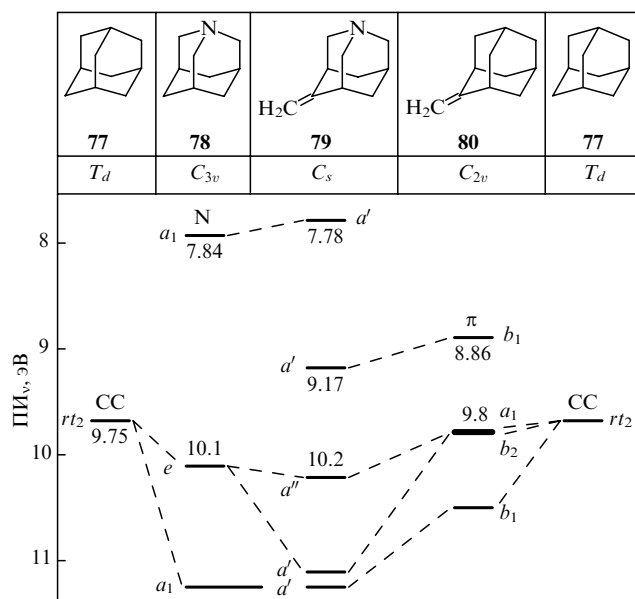
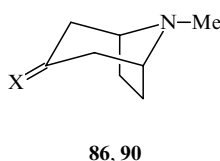
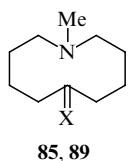
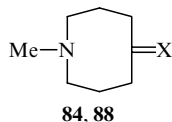
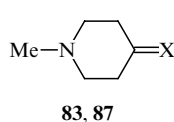


Рис. 11. Верхние занятые уровни энергии соединений **77–80** по данным фотоэлектронной спектроскопии⁹⁵

имеющих конформацию «кресла», преобладает взаимодействие через σ -связи.^{94–96} Для аналогичных производных тиапергидронафталина осуществляется слабое взаимодействие через σ -связи при *транс,транс*-ориентации пяти σ -связей, которое отсутствует при *транс,цис*-ориентации,⁹⁶ что находится в соответствии с представлениями Хоффмана.^{20, 21}

В азициклоалканах **83–86** или метиленазициклоалканах **87–90** увеличение расщепления уровней n -орбитали азота и π -орбитали карбонильной группы или двойной связи по сравнению с таковой для циклических монофункциональных соединений определяется трансаннулярным взаимодействием.⁹⁷

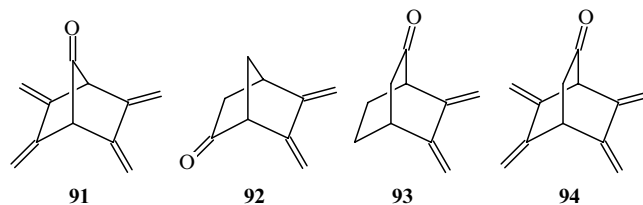


83–86: X = O
87–90: X = CH₂

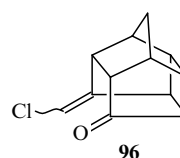
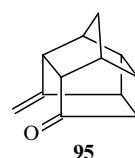
Проявление значительных n, π -взаимодействий в восьми- и девятичленных циклах в молекулах **84** и **88** объясняется пространственным сближением соответствующих структурных группировок. В 1-азициклодекан-6-оне (**85**) также имеет место n, π -взаимодействие, в то время как в 6-метил-1-азициклодекане (**89**) оно не наблюдается, что объясняется различием конформаций этих молекул.⁹⁷ Кроме того, для соединений **83–86** обнаруживаются взаимодействия n -орбиталей атомов азота и кислорода карбонильной группы.⁹⁷

Сравнение данных фотоэлектронных спектров 2,3,5,6-тетраметилденбицикло[2.2.1]гептан-7-она (**91**), 5,6-диметилденбицикло[2.2.1]гептан-2-она (**92**), 5,6-диметилденбицикло[2.2.2]октан-2-она (**93**) и 5,6,7,8-тетраметилден-

бицикло[2.2.2]октан-2-она (**94**) со спектрами других β, γ -незамещенных кетонов и родственных алкенов, а также результаты неэмпирических расчетов (ОСТ-3ГФ) молекул **91–94** подтверждают, что значительные взаимодействия n -орбитали НЭП кислорода и π -орбиталей двойных связей в основном осуществляются через σ -связи.⁹⁸



В фотоэлектронных спектрах парабициклофенов, содержащих π -донорные и π -акцепторные заместители в ароматических кольцах, наблюдается расщепление первых ионизационных полос (~ 0.3 эВ) вследствие взаимодействия π -орбиталей через пространство.⁹⁸ При изучении фотоэлектронных спектров 8,11-дизамещенных пентабициклоундеканов **95** и **96** также обнаружено расщепление пиков (0.4–0.6 эВ), обусловленное взаимодействием двух ненасыщенных фрагментов через пространство.⁹⁶

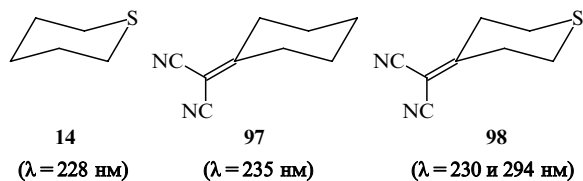


В молекулах этаноламина и его производных, содержащих группировку O—C—C—N, при определенных конформациях возможно взаимодействие НЭП атомов азота и кислорода с соседними σ -связями остова или их взаимодействие через σ -связи.^{100, 101} При этом происходит перенос электронной плотности с менее электроотрицательного атома азота на более электроотрицательный атом кислорода. Такой же эффект наблюдался при изучении ациклических и циклических кремнийорганических соединений, содержащих фрагмент Si—O—C—C—N. В этих соединениях основность атома азота значительно понижена независимо от наличия или отсутствия трансаннулярной связи Si←N.¹⁰²

Аналогичные явления наблюдаются и в других системах X—C—C—Y, например в N—C—C—Cl и S—C—C—Cl, в которых атом хлора отличается высокой подвижностью (в системе O—C—C—Cl атом хлора химически инертен), тогда как в системах X—C—Y (например, в α -хлорэфирах), происходит перенос электронной плотности с более электроотрицательного гетероатома (кислорода) на менее электроотрицательный (хлор).

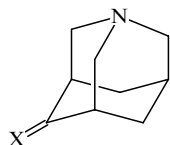
2. Спектры поглощения и испускания

Метод УФ-спектроскопии широко использовался для исследования взаимодействий через пространство и через σ -связи в молекулах, содержащих явно выраженные донор и акцептор, разделенные системой σ -связей.^{95, 103–108} В спектрах поглощения бифункциональных соединений с фиксированной геометрией, в которых донор и акцептор разделены тремя или пятью σ -связями, появляется новая УФ-полоса (полоса ВПЗ), обусловленная переносом заряда с занятой орбитали донора (азот, сера и т.д.) на вакантную π^* -орбиталь акцептора (C=C, C=O, C=C(CN)₂, C=CHCO₂R, C=C(CN)CO₂R).¹⁰⁷



По нашему мнению, этот переход с достаточно высокой вероятностью может происходить как при частичном перекрывании этих двух орбиталей в пространстве, так и при их смешивании с занятыми (σ) и вакантными (σ^*) орбиталями промежуточной системы. Перенос заряда между пространственно разделенными структурными группами (D и A) подтверждается большими значениями дипольных моментов этих молекул в возбужденном состоянии ($10.5 - 23.0$ D).^{104, 108}

В жестких бициклических системах (производных азаадамантана) вследствие значительного расстояния между атомом азота и акцепторным заместителем ($C=CH_2$, $C=O$), а также из-за невыгодной взаимной ориентации НЭП азота и π^* -орбитали акцептора прямое перекрывание (через пространство) невозможно.^{94, 95, 104, 106, 108} В УФ-спектрах поглощения и испускания соединений **79** и **99** в растворах



X = CH_2 (**79**), X = O (**99**)

обнаружена полоса ВПЗ (220 и 241 нм для **79** и **99** соответственно), которая имеет очень слабую колебательную структуру (даже в газовой фазе).^{95, 104} Она отнесена к переходу с орбитали, преимущественно охватывающей НЭП азота, на π^* -антисвязывающую орбиталь групп $C=CH_2$ или $C=O$. Аналогичные полосы ВПЗ в области 280–330 нм ($\epsilon \sim 4500$) наблюдались для производных азаадамантана, содержащих акцепторные группы $C=CHCO_2R$ ($\lambda = 275$ нм), $C=C(CN)CO_2R$ (316 нм), $C=C(CN)_2$ (317 нм). Подобные эффекты отмечались и при анализе УФ-спектров нитроазаадамантанов.¹⁰⁹

Спектр соединения **100**, в котором атом азота отделен от группировки $MeO_2CCH=C$ тремя σ -связями, также содержит полосу ВПЗ (250 нм).¹⁰⁸ Эта молекула имеет геометрию, отвечающую всем необходимым условиям взаимной ориентации НЭП азота и σ -связей для реализации рассматриваемых взаимодействий.^{20, 21, 30, 31} В спектре соединения **101**, конформация которого не соответствует этим условиям, полоса ВПЗ отсутствует.

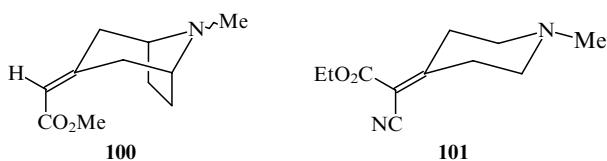
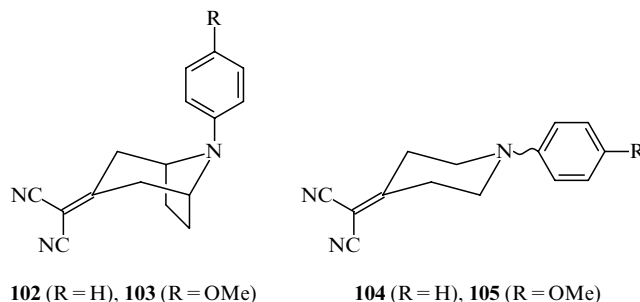


Таблица 5. Полосы ВПЗ в спектрах соединений **102–105** (293 К, растворитель CH_2Cl_2)¹¹⁰

Соединение	$\lambda_{ПЗ}$, нм	ϵ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹
102	360	6100
103	378	5100
104	352	3065
105	368	2130

Влияние конформации на величину взаимодействия через σ -связи изучено на примере соединений **102–105**, содержащих донорные и акцепторные центры.¹¹⁰

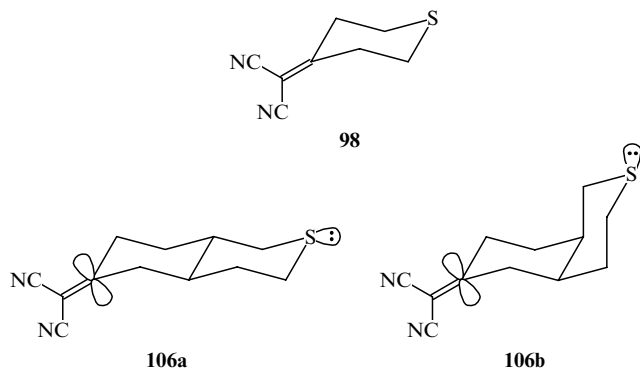


В соединении **102** фенильная группа занимает аксиальное положение относительно пиперидинового кольца, что приводит к антипараллельной ориентации НЭП азота и центральной связи $C-C$. Эта конформация сохраняется и в растворе, и в твердой фазе (по данным рентгеноструктурного анализа). В спектре соединения **102** имеется полоса ВПЗ, интенсивность которой почти не изменяется при понижении температуры (табл. 5).

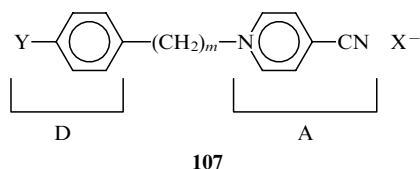
Аналогичные результаты получены и при изучении структурных и спектральных характеристик соединения **103**. Соединение **104** также содержит полосу ВПЗ, однако ее интенсивность заметно меньше и существенно растет при понижении температуры. Такая особенность соединения **104** объясняется наличием в растворе равновесия между конформерами с аксиальным и экваториальным расположением фенильной группы, хотя в твердой фазе молекула **104** имеет одну (аксиальную) конформацию.¹¹⁰ В спектре соединения **105** интенсивность полосы ВПЗ самая низкая и наблюдается равновесие между конформерами, но относительное содержание аксиального конформера невелико (в кристаллическом состоянии это соединение находится в экваториальной конформации). По данным рентгеноструктурного анализа длина центральной связи $C-C$ в соединении **102** значительно больше (1.559 Å), чем в **105** (1.526–1.529 Å).

В молекуле **98**, имеющей конформацию «кресла», взаимная ориентация НЭП атома серы и π -связей $C-C$ благоприятна для их взаимодействия. В спектре соединения **98** наблюдается полоса ВПЗ при 294 нм ($\epsilon = 2860$).¹⁰⁷

При *транс*-закрепленной ориентации бицикла **106a** в его спектре также наблюдается полоса ВПЗ (270 нм), свидетельствующая о взаимодействии НЭП атома серы с π -акцептором через пять σ -связей. При *цис*-ориентации в **106b**^{107, 108} такое взаимодействие отсутствует в соответствии с требованиями ХOFFмана о необходимости *транс, транс*-ориентации σ -связей.



Полоса ВПЗ между ароматическим фрагментом (донор, D) и пиридиновым катионом (акцептор, A) наблюдается в электронных спектрах соединений **107** с общей формулой^{111–113}



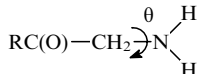
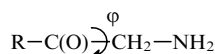
107

$m = 1 \div 4$, Y — электронодонорные заместители

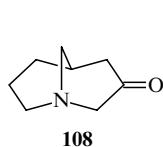
Энергия перехода определяется разностью энергетических π - и π^* -уровней донора и акцептора. Соответственно длина метиленовой цепи мало влияет на положение полосы, но существенно сказывается на ее интенсивности.¹¹¹ При определенных конформациях молекул **107** ($m = 1$) возможно прямое перекрывание π -орбиталей донора и акцептора.

В соединении **107** ($m = 2$) основными считаются *транс*- и *гаш*-конформации, описываемые углом φ (вращение вокруг центральной связи C—C). При $\varphi > 60^\circ$ реализуется только взаимодействие через σ -связи, а при $\varphi < 60^\circ$ к нему добавляется также прямое π, π -перекрывание за счет взаимодействия через пространство. Взаимодействие через σ -связи зависит от перекрывания π -орбиталей донора и π^* -орбиталей акцептора с σ - и σ^* -орбиталями промежуточной связи C—C. При этом интенсивность полосы ВПЗ определяется их взаимной ориентацией и изменяется от 225 ($\varphi \sim 60^\circ$) до 1715 л·моль⁻¹·см⁻¹ ($\varphi \sim 144^\circ$).

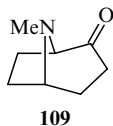
Квантовохимические расчеты позволили оценить взаимодействие НЭП азота и НЭП карбонильного кислорода с занятыми и вакантными σ - и σ^* -орбиталями промежуточной связи C—C, а также с π -орбиталями карбонильной группы в молекулах α -аминокетонов, содержащих группировку N—CH₂—C=O.^{105, 114, 115} При этом установлена зависимость обсуждаемых взаимодействий от взаимной ориентации функциональных групп. Конформация молекул этих соединений задается углами φ и θ ($\varphi = 0$, если связь C—N заслоняет C=O, и $\theta = 0$, если НЭП азота заслоняет связь C—C).¹⁰⁵



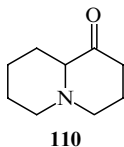
Взаимодействие через σ -связи максимально в конформациях ($\varphi, 0$) и ($\varphi, 180$), когда реализуется наибольшее перекрывание между орбиталями НЭП азота и кислорода и смежной σ -связи. Вследствие проявления указанных взаимодействий полоса $n \rightarrow \pi^*$ -перехода при 290 нм в УФ-спектрах поглощения насыщенных циклических кетонов смещается в область 300–335 нм в спектрах циклических α -аминокарбонильных соединений **108–111** (табл. 6).¹⁰⁵



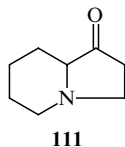
108



109



110



111

Для этих соединений угол φ близок к 180° , и взаимодействие через пространство практически не проявляется. Энергия $n \rightarrow \pi^*$ -перехода зависит в основном от угла θ . Когда орбиталь НЭП азота ориентирована перпендикулярно плоскости N—C—C=O ($\theta = 90^\circ$), взаимодействие через σ -связи исключается и энергия $n \rightarrow \pi^*$ -перехода такая же, как в насыщенных кетонах.

В спектрах кругового дихроизма азициклогексанонов, содержащих группировку N—CH₂—C=O, наблюдаются значительные изменения в том случае, когда НЭП атома азота антиперипланарна к связи C_α—C(O), и такие эффекты отсутствуют, когда НЭП азота находится в *гаш*-конформа-

Таблица 6. Спектральные параметры для некоторых α -аминокетонов с фиксированной конформацией¹⁰⁵

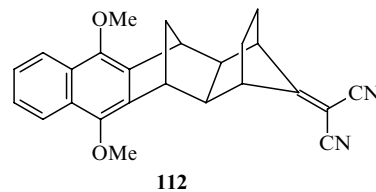
Соединение ^a	φ , град	θ , град	Растворитель	λ , нм(ε)
108	160	165	Гексан	330 (55)
109	180	330	Этанол	314 (68)
110	150	300	Изооктан	314 (48)
111	170	270	»	293 (29)

^a Соединения приведены в порядке увеличения отклонения от копланарности n_O и n_N .

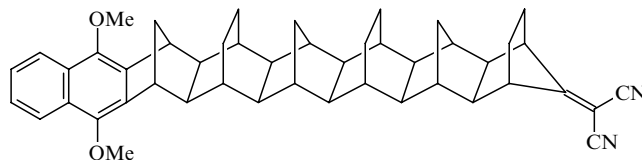
ции к этой связи.^{114, 115} Это демонстрирует влияние конформаций на взаимодействие через σ -связи и показывает, как различается взаимодействие с переносом заряда в стереоизомерах, содержащих различно ориентированные донорные и акцепторные фрагменты.

Характеристики полосы ВПЗ более чувствительны к взаимодействию через σ -связи неэквивалентных групп, чем данные фотоэлектронной спектроскопии.⁹⁶

Изучение методами импульсного радиолиза и фотоиндуцированного переноса электрона взаимодействий между донором и акцептором, разделенными насыщенными σ -мостиками в жестко закрепленных системах, содержащих от 4 до 13 промежуточных σ -связей (например, в соединениях **112** и **113**), подтверждает теоретические представления о механизме взаимодействия через σ -связи.^{28, 116} Очень быстрый внутримолекулярный перенос электрона между удаленными на расстояния от 7 до 14,9 Å донором и акцептором обусловлен взаимодействием их π - и π^* -орбиталей с σ - и σ^* -орбиталями углеводородного мостика.



112



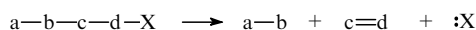
113

Экспериментально измеренная константа скорости внутримолекулярного переноса электрона зависит от числа промежуточных σ -связей (m). Такая же зависимость получена с помощью неэмпирических расчетов при анализе взаимодействия через σ -связи в модельных соединениях.²⁸ Константа скорости внутримолекулярного переноса электрона определяется также геометрией промежуточного мостика. Она понижается примерно в 5 раз при переходе от *транс, транс*- к *транс, цис*-конформации ($m = 8$) и уменьшается от 10^{11} до $4 \cdot 10^8$ с⁻¹ при переходе от соединения **112** к **113**. Высокие константы скорости переноса электрона объяснены взаимодействием через σ -связи, включая σ, π -взаимодействие.^{28, 116} Методами люминесценции, ЭПР и электронной спектроскопии изучены процессы электронного переноса между эквивалентными и неэквивалентными группами, соединенными различными углеводородными мостиками.^{117–121}

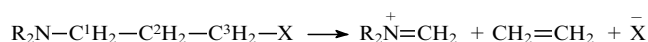
IV. Влияние взаимодействия через σ -связи на реакционную способность органических соединений

Электронные взаимодействия не могут не оказывать влияния на реакционную способность органических молекул. Рассмотрим это влияние на нескольких примерах.

Гетеролитическая фрагментация



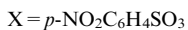
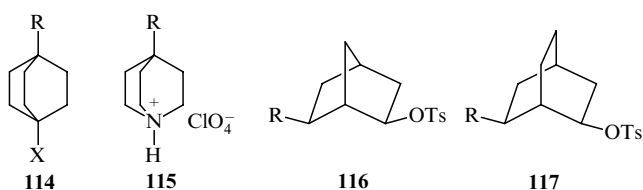
является широко распространенной реакцией в органической химии и подробно изучена Гробом.^{103, 122} Примером может служить фрагментация 1-амино-3-галогенпропанов на этилен и соответствующую иминиевую соль



Реакция может протекать либо по согласованному механизму, либо как двухступенчатый процесс. В первом случае одновременно разрываются связи C^1-C^2 и C^3-X , а во втором сначала образуется катион $R_2\dot{N}-C^1H_2-C^2H_2-C^3H_2$. Анализ экспериментальных и теоретических результатов привел Гроба к заключению, что согласованная фрагментация происходит в том случае, если НЭП атома азота и σ -связи C^1-C^2 и C^3-X лежат в одной плоскости и ориентированы примерно параллельно друг другу. Такая ориентация фрагментов предполагает их взаимодействие через σ -связи. В результате связь C^1-C^2 ослабляется, что приводит к фрагментации.

Точно так же в катионе при антиперипланарной ориентации НЭП азота, σ -связи C^1-C^2 и свободной p -орбитали атома C^3 взаимодействие через σ -связи вызывает ослабление связи C^1-C^2 ; при этом устанавливается следующий порядок уровней: $A(BMO) < S(HBMO)$. Таким образом, оба механизма предполагают определяющую роль в реакции фрагментации взаимодействия через σ -связи.

При сольволизе 4-замещенных бицикло[2.2.2]окт-1-ил- n -нитробензолсульфонатов (**114**), 4-замещенных хинуклидинперхлоратов (**115**), 2-замещенных норборнил- (**116**) и бицикло[2.2.2]октилтозилатов (**117**)



было установлено, что влияние заместителей R на реакционный центр X в основном определяется их индуктивным эффектом.^{123–125} Однако при $R = \text{HOCH}_2$, CH_3OCH_2 , H_2NCH_2 , AcOCH_2 , ClCH_2 , TsOCH_2 , H_2NCO скорость реакции увеличивается в 2–8 раз по сравнению с величиной, вычисленной исходя из индуктивной постоянной заместителя R. Повышение скорости реакции объясняется проявлением взаимодействия через σ -связи. По этой же причине сольволиз соединений **114** при $R = (\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ протекает в 3000 раз быстрее, чем при $R = \text{Alk}$.¹²⁶

Согласно квантовохимическим расчетам (PMX) взаимодействие через σ -связи между нижней вакантной МО арилкатионов, локализованной на положительно заряженном центре, и занятыми $n(\pi)$ -орбиталями заместителей приводит к их стабилизации по сравнению с незамененным фенилкатионом.^{29, 127} Подобным образом акцепторные заместители

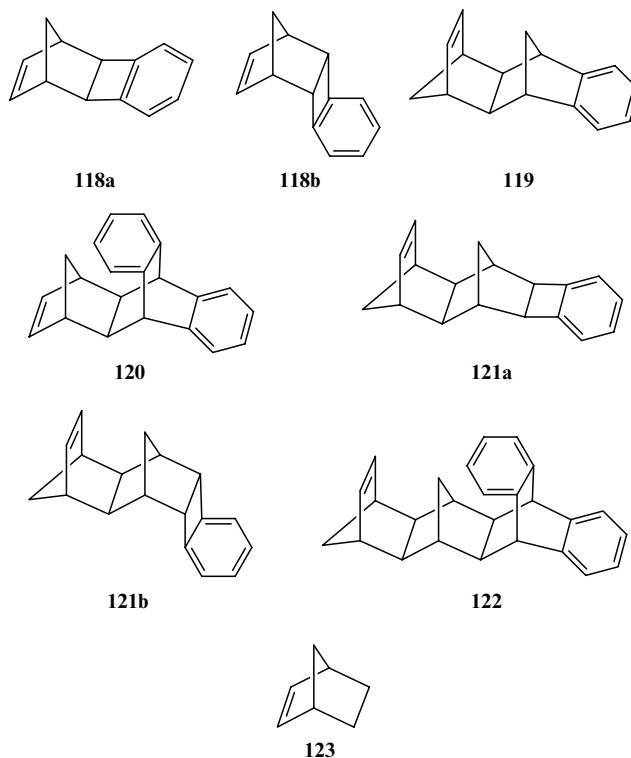
Таблица 7. Коэффициенты увеличения скорости k_B^E восстановления двойных связей по Берчу²⁵ (протонодонором служит *трет*-бутанол)

Субстрат	Эталон	Металл	k_D^E
38 ($m = 1$)	123	Li	10^5
118a	123	Li	140
	123	Na	169
	123	Na/криптант[2.2.2]	206
	123	Li	78
118b	123	Li	78
69	71	Li	26
65	66	Li	18
119	71	Li	96
120	66	Li	2900
121a	71	Li	3
121b	71	Li	3.5
122	71	Li	5
71	123	Li	5.8
66	123	Li	0.6

стабилизируют ароматический карбанион XC_6H_4^- .²⁹ При фотолизе циклобутанов происходит расширение цикла с образованием соответствующих тетрагидрофуранов. Это объясняется взаимодействием через σ -связи в промежуточном радикале.¹²⁸

Высокую стереоспецифичность циклоприсоединения тетрацианоэтилена к алкилпропениловым эфирам с промежуточным образованием 1,4-диполей также объясняют преобладанием в последних взаимодействия через σ -связи.^{29, 129}

Ярким примером влияния взаимодействия через σ -связи на реакционную способность непредельных органических соединений является их восстановление по Берчу раствором щелочного металла в жидком аммиаке.^{25, 130, 131} Изолированные двойные связи обычно этим методом не восстанавливаются. Однако при их сближении друг с другом или с ароматическим кольцом скорость гидрирования резко возрастает, что в основном обусловлено взаимодействием через пространство. Так, норборнадие **38** ($m = 1$) и родственные ему соединения **118–122** восстанавливаются в 10^5 раз быстрее, чем норборнен **123** (табл. 7).

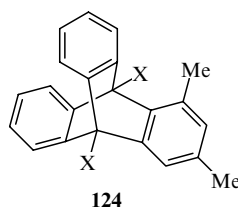


При восстановлении по Берчу полициклических непредельных углеводородов **65**, **69**, **118–122**, в которых ненасыщенные фрагменты разделены тремя (молекулы **118a,b**), четырьмя (**65**, **69**, **119**, **120**), пятью (**121a,b**) или шестью (**122**) σ -связями, величины скоростей восстановления двойных связей (k_D^E) отражают взаимодействие этих фрагментов через σ -связи (табл. 7).²⁵ Так, двойная связь в *экзо*-соединении **118a** восстанавливается в 140 раз быстрее, чем в норборнене (**123**). Меньшее значение k_D^E для *эндо*-соединения **118b** по сравнению с *экзо*-**118a** прекрасно объясняется конкуренцией для этой системы взаимодействия π -орбиталей через пространство и через σ -связи.¹³¹ Примером химического проявления взаимодействия через четыре σ -связи, является восстановление по Берчу углеводородов **119** и **120**, для которых значения k_D^E равны 96 и 2900 соответственно.¹³² На основании принятого механизма этой реакции взаимодействие между π^* -уровнями двойной связи и ароматического кольца понижает энергию нижней вакантной МО и увеличивает вероятность образования анион-радикала.^{25, 131} Это подтверждают квантовохимические расчеты (PMX, ЧПДП) молекулы **118a**, указывающие на значительное смешивание π^* -МО двойной связи и ароматического кольца.

Взаимодействие через пространство и через σ -связи винильных групп в гекса-1,5- и гепта-1,6-диенах определяет их способность к фотохимической [2 + 2]-циклизации.^{133, 134}

Изменение реакционной способности многих внутримолекулярных реакций, идущих с образованием промежуточных радикалов или бирадикалов, может быть объяснено эффектами взаимодействия через пространство или через σ -связи двух p -орбиталей с неспаренными электронами (бирадикал) или p -орбиталей с неспаренным электроном и занятой π -орбитали (радикал).¹³⁵ Стабильность циклического переходного состояния зависит от числа промежуточных σ -связей, причем энергетически более выгодным является состояние, включающее $(4m + 2)$ σ -электронов. Эта концепция « σ -содействия» указывает на предпочтительное образование в переходном состоянии нечетных циклов при дирадикальной циклизации и четных — при внутримолекулярной водородной или гидридной миграции.¹³⁶

Анализ вакантных π^* -орбиталей и реакционной способности производных триптицена **124** показал, что реакция депротонирования для соединения **124a** ($X = H$) происходит преимущественно с участием метильной группы в положении 1 (C_α), а для соединения **124b** ($X = Cl$) — с участием метильной группы в положении 3 (C_β).¹³⁷



$X = H$ (**124a**), Cl (**124b**)

Благодаря взаимодействию π^* -орбиталей бензольных колец триптицена через σ -связи соотношение энергий вырожденных вакантных уровней $e' < e''$. При взаимодействии через пространство это соотношение является обратным. При переходе от $X = H$ ($e' < e''$) к электроотрицательному заместителю ($X = Cl$) взаимодействие через σ -связи ослабляется и порядок уровней изменяется ($e' > e''$). Реакционная способность согласуется с природой нижних вакантных орбиталей e' и e'' .

Еще одним примером химического воздействия орбитальных взаимодействий через σ -связи и через пространство на реакционную способность молекул могут служить реак-

ции ненасыщенных циклических сульфонов с этилазидоформиадом и перкислотами, сопровождающиеся образованием соответствующих производных азиридина и оксирана.¹³⁸ Существует корреляция между реакционной способностью двойной связи и ее π -ионизационным потенциалом, который выше в изученных молекулах по сравнению с олефинами. Это повышение обусловлено орбитальным взаимодействием через σ -связи и/или через пространство между сульфоновой группой и двойной связью.¹³⁸ Аналогичные эффекты отмечены при взаимодействии ряда бициклических олефинов с нитренами.¹³⁹

Литература

1. А.П.Греков, В.Я.Веселов. *Успехи химии*, **47**, 1200 (1978)
2. S.Hoz, E.Buncel. *Isr. J. Chem.*, **26**, 313 (1985)
3. В.П.Фешин, Л.С.Романенко, М.Г.Воронков. *Успехи химии*, **50**, 460 (1981)
4. Н.С.Зефирова, Н.М.Шехтман. *Успехи химии*, **40**, 594 (1971)
5. P.Deslongchamps. *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry*. V.I. Pergamon Press, Oxford, 1983
6. J.Tvaroska, T.Bleha. *Chem. Pap.*, **39**, 805 (1985)
7. Э.Керби. *Аномальный эффект кислородсодержащих соединений*. Мир, Москва, 1985
8. R.O.Hitchins, L.D.Kopp, F.L.Eliel. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 7174 (1968)
9. A.J.Hoog, H.R.Buys, C.Altona, E.Havinga. *Tetrahedron*, **25**, 3365 (1969)
10. C.Eaborn, R.W.Bott. In *Organometallic Compounds of the group IV Elements*. V.1 (Ed. A.G.MacDiarmid). Marcel Dekker, New York, 1968. P.1
11. A.W.P.Jarvie. *Organomet. Chem. Rev., Sect. A*, **6**, 153 (1970)
12. T.-H.Chan. *Acc. Chem. Res.*, **10**, 442 (1977)
13. M.G.Voronkov, V.P.Feshin. In *Determination of organic structures by physical methods*. V.5. Academic Press, New York, 1973. P.169
14. А.Н.Верещагин. *Индуктивный эффект*. Наука, Москва, 1987. С.325
15. А.А.Коркин. *Успехи химии*, **61**, 865 (1992)
16. M.J.S.Dewar. *Hyperconjugation*. Ronald Press, New York, 1962
17. H.-D.Martin, B.Mayer. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **22**, 283 (1983)
18. *Structural Theory of Organic Chemistry*. V.70 (Ed. N.D.Epiotis). Springer-Verlag, Berlin, 1977. P.245
19. В.Ф.Травень. *Электронная структура и свойства органических молекул*. Химия, Москва, 1989
20. R.Hoffmann, A.Imamura, W.J.Hehre. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1499 (1968)
21. R.Hoffmann. *Acc. Chem. Res.*, **4**, 1 (1971)
22. E.Heilbronner, J.P.Maier. *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*. V.1. Academic Press, London, 1977. P.207
23. D.Dougherty, P.Brint, S.P.McGlynn. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5597 (1978)
24. R.Gleiter, J.Spanget-Larsen. In *Topics in Current Chemistry*. V.86. Springer-Verlag, Berlin, 1979. P.139
25. M.N.Paddon-Row. *Acc. Chem. Res.*, **15**, 245 (1982)
26. D.J.Pasto, D.M.Chipman, J.J.Worman. *J. Phys. Chem.*, **86**, 3981 (1982)
27. R.Gleiter, W.Schäfer. *Acc. Chem. Res.*, **23**, 369 (1990)
28. M.N.Paddon-Row, J.W.Verhoeven. *New J. Chem.*, **15**, 107 (1991)
29. R.Gleiter. *Angew. Chem.*, **86**, 770 (1974)
30. E.Heilbronner, A.Schmelzer. *Helv. Chim. Acta*, **58**, 936 (1975)
31. T.K.Brunck, F.Weinhold. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4392 (1976)
32. M.N.Paddon-Row, H.K.Patney, R.S.Brown, K.N.Houk. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5575 (1981)
33. D.W.Turner, C.Baker, A.D.Baker, C.R.Brundle. *Molecular Photoelectron Spectroscopy*. Wiley Intersci., New York, 1970. P.252
34. K.D.Jordan, P.D.Burrow. *Acc. Chem. Res.*, **11**, 341 (1978)
35. P.Bischof, J.A.Hashmall, E.Heilbronner, V.Hornung. *Tetrahedron Lett.*, 4025 (1969)
36. M.J.S.Dewar, J.S.Wasson. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3506 (1970)
37. E.Heilbronner, K.A.Muszkat. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3818 (1970)
38. S.F.Nelsen, J.M.Buschek. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7930 (1974)

39. R.W.Alder, R.J.Arrowsmith, A.Casson, R.B.Sessions, E.Heilbronner, B.Kovač, H.Huber, M.Toagepera. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6137 (1981)
40. A.Imamura, M.Ohsaku, K.Akagi. *Tetrahedron*, **39**, 1291 (1983)
41. N.H.Werstiuk, D.N.Butler, S.Datta. *Can. J. Chem.*, **64**, 760 (1986)
42. D.A.Sweigart, D.W.Turner. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5599 (1972)
43. H.Bock, G.Wagner. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11**, 150 (1972)
44. C.Guimon, M.-F.Guimon, G.Pfister-Guillouzo. *Tetrahedron Lett.*, 1413 (1975)
45. A.D.Baker, M.A.Brisk, T.J.Venanzi, Y.S.Kwon, S.Sadka, D.C.Liotta. *Tetrahedron Lett.*, 3415 (1976)
46. M.Kobayashi, R.Gleiter, D.L.Coffen, H.Bock, W.Schulz, V.Stein. *Tetrahedron*, **33**, 433 (1977)
47. T.Vondrak, Z.Bastl. *J. Mol. Struct.*, **160**, 117 (1987)
48. J.R.Swenson, R.Hoffmann. *Helv. Chim. Acta*, **53**, 2331 (1970)
49. D.O.Cowan, R.Gleiter, J.A.Hashmall. *Angew. Chem.*, **83**, 405 (1971)
50. J.Kelder, H.Cerfontain, B.R.Higginson, D.R.Lloyd. *Tetrahedron Lett.*, 739 (1974)
51. R.Spafford, J.Baiardo, J.Wrobel, M.Vala. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5217 (1976)
52. R.Spafford, J.Baiardo, J.Wrobel, M.Vala. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5225 (1976)
53. D.C.Frost, N.P.C.Westwood, N.H.Werstiuk. *Can. J. Chem.*, **58**, 1659 (1980)
54. R.Gleiter, C.Jähne. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5063 (1983)
55. C.Jähne, R.Gleiter. *Angew. Chem.*, **95**, 500 (1983)
56. A.P.Marchand, R.Kaya, A.D.Baker. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 795 (1984)
57. R.Gleiter, C.Jähne, M.Oda, M.Iyoda. *J. Org. Chem.*, **50**, 678 (1985)
58. V.Balaji, K.D.Jordan, R.Gleiter, C.Jähne, C.Müller. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7321 (1985)
59. R.Gleiter, C.Jähne, C.Müller. *Helv. Chim. Acta*, **69**, 71 (1986)
60. A.P.Marchand, C.Huang, R.Kaya, A.D.Baker, E.D.Jemmis, D.A.Dixon. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7095 (1987)
61. Ф.Банкер. *Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия*. Мир, Москва, 1981
62. R.Bartetzko, R.Gleiter, J.L.Muthard, L.A.Paquette. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5589 (1978)
63. D.Dougherty, R.L.Blankespoor, S.P.McGlynn. *J. Electron Spectr. and Relat. Phenom.*, **16**, 245 (1979)
64. L.A.Paquette. *Angew. Chem.*, **90**, 114 (1978)
65. H.Dürr, R.Gleiter. *Angew. Chem.*, **90**, 591 (1978)
66. R.Hoffmann, E.Heilbronner, R.Gleiter. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 706 (1970)
67. S.Canuto, M.C.Zerner. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2114 (1990)
68. K.Kanda, T.Koremoto, A.Imamura. *Tetrahedron*, **42**, 4169 (1986)
69. R.Gleiter, J.Uschmann. *J. Org. Chem.*, **51**, 370 (1986)
70. R.Gleiter, A.Toyota, P.Bischof, G.Krennich, J.Dressel, P.D.Pansegrau, L.A.Paquette. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5490 (1988)
71. J.J.Worman, M.Boerger. *Proc. North. Dakota Acad. Sci.*, **33**, 28 (1979)
72. P.C.Martino, P.B.Shelvin, S.D.Worley. *Chem. Phys. Lett.*, **68**, 237 (1979)
73. K.Ohno, T.Ishida, Yu.Naitoh, Y.Izumi. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8082 (1985)
74. R.Gleiter, M.Eckert-Maksic, W.Schäfer, E.A.Truesdale. *Chem. Ber.*, **115**, 2009 (1982)
75. R.Gleiter, W.Schäfer, G.Krennich, H.Sakurai. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4117 (1988)
76. R.Gleiter, M.Karcher, R.Jahn, H.Irngartinger. *Chem. Ber.*, **121**, 735 (1988)
77. R.Gleiter, W.Schäfer, H.Sakurai. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3046 (1985)
78. V.Balaji, K.D.Jordan, P.D.Burrow, M.N.Paddon-Row, H.K.Patney. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6849 (1982)
79. F.S.Jorgensen, M.N.Paddon-Row, H.K.Patney. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 573 (1983)
80. M.N.Paddon-Row, H.K.Patney, J.B.Peel, G.D.Willett. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 564 (1984)
81. M.N.Paddon-Row. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 257 (1985)
82. N.S.Hush, G.D.Willett, M.N.Paddon-Row, H.K.Patney, J.B.Peel. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 827 (1986)
83. M.N.Paddon-Row, L.M.Englehardt, B.W.Skelton, A.H.White, F.S.Jorgensen, H.K.Patney. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1835 (1987)
84. V.Balaji, L.Ng, K.D.Jordan, M.N.Paddon-Row, H.K.Patney. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6957 (1987)
85. M.F.Falcetta, K.D.Jordan, J.E.McMurry, M.N.Paddon-Row. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 579 (1990)
86. M.J.Goldstein, R.Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6193 (1971)
87. F.S.Jorgensen, M.N.Paddon-Row. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5415 (1983)
88. A.M.Oliver, M.N.Paddon-Row, M.C.R.Symons. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7259 (1989)
89. K.Beck, S.Hünig, G.Kleefeld, H.-D.Martin, K.Peters, F.Prokschy, H.G.von Schnering. *Chem. Ber.*, **119**, 543 (1986)
90. S.Hünig, H.-D.Martin, B.Mayer, K.Peters, F.Prokschy, M.Schitt, H.G.von Schnering. *Chem. Ber.*, **120**, 195 (1987)
91. K.D.Jordan, M.N.Paddon-Row. *Chem. Rev.*, **92**, 395 (1992)
92. M.N.Paddon-Row, K.D.Jordan. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1508 (1988)
93. M.N.Paddon-Row, S.S.Wong, K.D.Jordan. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1710 (1990)
94. T.Sasaki, S.Eguchi, T.Kiriyama, Y.Sakito. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 725 (1974)
95. C.Worrell, J.W.Verhoeven, W.N.Speckamp. *Tetrahedron*, **30**, 3525 (1974)
96. R.Sarneel, C.W.Worrell, P.Pasman, J.W.Verhoeven, G.F.Mes. *Tetrahedron*, **36**, 3241 (1980)
97. G.Spanka, P.Rademacher. *J. Org. Chem.*, **51**, 592 (1986)
98. P.-A.Carrupt, R.Gabioud, A.Rubello. *Helv. Chim. Acta*, **70**, 1540 (1987)
99. R.Gleiter, W.Schäfer, H.A.Staab. *Chem. Ber.*, **121**, 1257 (1988)
100. S.Leavell, J.Steichen, J.L.Franklin. *J. Chem. Phys.*, **59**, 4343 (1973)
101. C.Alseny, K.Siam, J.D.Ewbank, L.Schäfer. *J. Mol. Struct.*, **136**, 77 (1986)
102. E.I.Brodskaya, M.G.Voronkov, D.D.Toryashinova. *J. Organomet. Chem.*, **336**, 49 (1987)
103. R.Gleiter, W.D.Stohrer, R.Hoffmann. *Helv. Chim. Acta*, **55**, 893 (1972)
104. A.W.J.D.Dekkers, J.W.Verhoeven, W.N.Speckamp. *Tetrahedron*, **29**, 1691 (1973)
105. Ch.C.Levin, R.Hoffmann, W.J.Hehre, J.Hudec. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 210 (1973)
106. P.Pasman, J.W.Verhoeven, Th.J. de Boer. *Tetrahedron*, **32**, 2827 (1976)
107. P.Pasman, J.W.Verhoeven, Th.J. de Boer. *Tetrahedron Lett.*, 207 (1977)
108. P.Pasman, F.Rob, J.W.Verhoeven. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5127 (1982)
109. О.В.Агашкин, Л.М.Шустова, В.А.Космаков, А.И.Кузнецов, Б.В.Унковский. *Докл. АН СССР*, **303**, 373 (1988)
110. B.Krijnen, H.B.Beverloo, J.W.Verhoeven, C.A.Reiss, K.Goubitz, D.Heijdenrijk. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4433 (1989)
111. J.W.Verhoeven, I.P.Dirks, Th.J. de Boer. *J. Mol. Spectrosc.*, **42**, 149 (1972)
112. A.J. de Gee, J.W.Verhoeven, W.J.Sep, Th.J. de Boer. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 579 (1975)
113. M.R. De Filippis, M.Faraggi, M.H.Klapper. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5640 (1990)
114. J.Hudec. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 829 (1970)
115. J.Hudec. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1020 (1975)
116. H.Overing, M.N.Paddon-Row, M.Heppener, A.M.Oliver, E.Cotsaris, J.W.Verhoeven, N.S.Hush. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3258 (1987)
117. M.R.Wasilewski, M.P.Niemczyk, D.G.Johnson, W.A.Svec, D.W.Minsek. *Tetrahedron*, **45**, 4785 (1989)
118. G.J.Snyder, D.A.Dougherty. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3927 (1989)
119. D.A.Dougherty. *Acc. Chem. Res.*, **24**, 88 (1991)
120. J.Pranata, V.S.Marudaran, D.A.Dougherty. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2026 (1989)
121. J.A.Novak, R.Jain, D.A.Dougherty. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7618 (1989)
122. C.A.Grob. *Angew. Chem.*, **81**, 543 (1969)
123. C.A.Grob, R.Rich. *Tetrahedron Lett.*, 663 (1978)
124. C.A.Grob, R.Rich. *Helv. Chim. Acta*, **62**, 2793 (1979)

125. R.Bielman, C.A.Grob, D.Küry, G.W.Yao. *Helv. Chim. Acta*, **68**, 2158 (1985)
126. W.Adcock, A.R.Krstic, P.J.Duggan, V.J.Shiner, jr, J.Coope, M.W.Ensinger. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3140 (1990)
127. R.Gleiter, R.Hoffmann, W.-D.Stohrer. *Chem. Ber.*, **105**, 8 (1972)
128. C.Quinkert, P.Jacobs, W.-D.Stohrer. *Angew. Chem.*, **86**, 197 (1974)
129. R.Huisgen, R.Schug, G.Steiner. *Angew. Chem.*, **86**, 48 (1974)
130. A.J.Birch, G.S.Rao. *Adv. Org. Chem.*, **8**, 1 (1972)
131. M.N.Paddon-Row, R.Hartcher. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 662 (1980)
132. M.N.Paddon-Row, R.Hartcher. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 671 (1980)
133. R.Gleiter, W.Sander. *Angew. Chem.*, **97**, 575 (1985)
134. E.Fischer, R.Gleiter. *Angew. Chem.*, **101**, 925 (1989)
135. J.W.Verhoeven, P.Pasman. *Tetrahedron*, **37**, 943 (1981)
136. J.W.Verhoeven. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **99**, 369 (1980)
137. S.Inagaki, T.Okajima, K.Tanaka. *Chem. Lett.*, 1219 (1988)
138. R.A.Aitken, J.Gosney, H.Farries, M.N.Palmer, I.Simpson, J.I.J.Cadogan, E.J.Tinley. *Tetrahedron*, **40**, 2487 (1984)
139. R.A.Aitken, J.Gosney, H.Farries, M.N.Palmer, I.Simpson, J.I.J.Cadogan, E.J.Tinley. *Tetrahedron*, **41**, 1329 (1985)

ORBITAL INTERACTIONS THROUGH SPACE AND THROUGH σ -BONDS

E.I.Brodskaya, G.V.Ratovskii, M.G.Voronkov

Irkutsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

1, ul. Favorskogo, 664033 Irkutsk, Russian Federation, Phone: +7(395-2)46-0245

Institute of Petroleum and Carbon Synthesis of the Irkutsk State University

126, ul. Lermontova, 664033 Irkutsk, Russian Federation

The present state of the now classic conception of orbital interactions between indirectly bonded lone pairs or π -type groups is reported. Through space and through bond mechanisms of such interactions are discussed. The methods of the He(I) photoelectron, electron transmission, electronic absorption spectroscopy together with molecular orbital calculations are used to evaluate these interactions. The chemical consequences of through bond orbital interactions are illustrated.

Bibliography — 139 references.

Received 18th March 1993