

Пространственное и электронное строение винил- и алленилхалькогенидов

Л.М.Синеговская, Б.А.Трофимов

Иркутский институт органической химии Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1, факс (395–2)35–6046

Алкилвинилхалькогениды характеризуются сложной картиной поворотной изомерии и имеют несколько типов стабильных конформеров. Особенности конформационного строения этих соединений могут быть поняты только при рассмотрении всего ансамбля стационарных состояний. Конформационный анализ дивинилхалькогенидов свидетельствует, что для них поверхность потенциальной энергии внутреннего вращения необходимо рассматривать не просто как источник информации о поворотной изомерии, а, скорее, как средство для поиска стационарных состояний, отвечающих определенным интервалам изменения внутренних молекулярных координат. Обсуждены основные детали орбитального строения аллениловых эфиров и винилхалькогенидов, в том числе слабая зависимость строения и относительного расположения верхних занятых π -МО алкилвинилхалькогенидов от природы гетероатома и структуры алкильного заместителя. Общим для винилхалькогенидов является наличие у них низкоэнергетического возбужденного состояния σ -симметрии. Их возбужденные состояния π -симметрии всегда расположены выше на энергетической шкале, чем состояния σ -симметрии.

Библиография — 198 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1091
II. Поворотная изомерия винил- и алленилхалькогенидов	1092
III. Поворотная изомерия дивинилхалькогенидов	1102
IV. Электронное строение винил- и алленилхалькогенидов	1106
V. Заключение	1120

I. Введение

Интерес к электронному и конформационному строению виниловых систем типа $\text{CH}_2=\text{CHXR}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{R} = \text{Alk}, \text{CH}=\text{CH}_2$) вызван тем, что поворотной изомерии этих классов соединений присущ ряд важных особенностей. К ним в первую очередь необходимо отнести возможность существования большего, чем это вытекает из канонических представлений о природе поворотных изомеров, числа ротамерных форм. В тех случаях, когда смещения атомов относительно положения равновесия незначительны, для описания наблюдаемых свойств молекулярной системы используют приближение гармонического осциллятора. При больших отклонениях атомов от положения равновесия

необходимо привлекать квантово-механическое рассмотрение. Последнее приводит к пересмотру выводов о природе и числе стабильных конформеров для молекул, существующих в нескольких ротамерных формах.

Согласно традиционным представлениям, при заторможенности внутреннего вращения по связям $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) молекулярная система алкилвинилхалькогенидов может существовать в трех конформациях: *s-цис*, *s-транс*, *гош* (неплоская).[†] Причиной заторможенности вращения по связям $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{X}$ может быть как взаимодействие π -электронов кратной связи с неподеленной электронной парой (НЭП) атома халькогена (*p,π*-взаимодействие), так и чисто стерическое взаимодействие заместителя R с атомами водорода винильной группы. Для молекул такого типа наиболее важной информацией о поворотной изомерии является число и параметры стабильных конформеров. Взаимная скоррелированность изменений структурных параметров при внутреннем вращении и электронного распределения в различных конформациях открывает путь к пониманию как свойств изучаемых соединений, так и характера влияния на них внешних воздействий: электрического и магнитного полей, среды, температуры.

Молекулам винилхалькогенидов свойственны ротамерные формы, отличительной чертой которых является торсионное внутримолекулярное движение с большой амплитудой. Особенности конформационного строения таких соединений могут быть поняты только при рассмотрении всего ансамбля стационарных состояний. Наиболее

Л.М.Синеговская. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физической химии ИИОХ СО РАН. Область научных интересов: электронное и пространственное строение органических молекул; внутри- и межмолекулярные взаимодействия.

Б.А.Трофимов. Член-корреспондент Российской академии наук, директор ИИОХ СО РАН, заведующий лабораторией непредельных гетероатомных соединений. Область научных интересов: химия ацетилена и его гетероатомных производных, химия гетероциклических соединений, реакции присоединения к кратным связям, соседствующим с гетероатомом, связь электронного и пространственного строения ненасыщенных гетероатомных соединений с их реакционной способностью.

Дата поступления 25 апреля 1996 г.

[†] Далее в тексте под терминами *цис*- и *транс*-конформеры подразумевают *s-цис*- и *s-транс*-конформеры винилхалькогенидов.

полную информацию о поворотной изомерии алкилвинилхалькогенидов дает потенциальная кривая внутреннего вращения, а для дивинилхалькогенидов — соответствующая потенциальная поверхность, построенная как функция углов поворота относительно связей $C_{sp^2}-X$. В алкилвинилхалькогенидах $CH_2=CHXR$ наряду с вращением вокруг связи $C_{sp^2}-X$ имеет место вращение относительно связи $C_{sp^3}-X$, а при R , отличном от Me , и внутреннее вращение в алкильном заместителе. Это увеличивает число вращательных состояний и затрудняет применение многих методов исследования. В связи с этим понятен повышенный интерес к простейшим аналогам изучаемых соединений, таким как виниловый спирт и винилтиол.

Впервые проблема связи конформационной изомерии, электронного строения, физико-химических свойств и реакционной способности виниловых гетероатомных систем была сформулирована на примере виниловых эфиров и сульфидов в обобщающих работах^{1,2}. В них же были подытожены основные достижения в этой области и намечены новые подходы к решению этой проблемы. Эти работы стимулировали проведение систематических исследований в этом направлении^{3–21} с привлечением помимо виниловых соединений кислорода и серы также соединений селена,^{9,11,13} теллура^{4,9,11,13} и азота.^{16–20} Значительная часть исследований выполнялась методом ЯМР на разных ядрах. Крупные блоки этих работ систематизированы в диссертациях^{9,13,16,18} и обзорах^{3,4,6–8}. Однако результаты исследований последних лет, полученные другими методами, в единой совокупности еще не рассматривались, за исключением диссертации²¹, в которой были подведены итоги исследования электронного и пространственного строения винил- и алленилхалькогенидов методами ИК-, КР, УФ- и ФЭ-спектроскопии, конформационного анализа, а также с помощью квантово-химических расчетов и расчетов колебательных спектров.

В предлагаемом обзоре систематизируются и критически рассматриваются исследования электронного и конформационного строения винил- и алленилхалькогенидов, проведенные дополняющими друг друга теоретическими и экспериментальными методами (газовая электронография, микроволновая, колебательная, УФ- и ФЭ-спектроскопия, дипольные моменты).

II. Поворотная изомерия винил- и алленилхалькогенидов

1. Виниловый спирт и винилтиол

Виниловый спирт длительное время был недоступен для экспериментальных исследований и рассматривался как нестабильная таутомерная форма ацетальдегида. Только в 1967 г. при исследовании продуктов окисления дидейтероацетилена²² виниловый спирт был обнаружен по его масс-спектру. Спектр ЯМР винилового спирта (без выделения его из продуктов фотолиза ацетальдегида) получен в работе²³. Молекулярная структура винилового спирта исследована с помощью МВ-спектроскопии.^{24,25} Анализ МВ-спектров свидетельствует о предпочтительности плоской *цис*-конформации для этой молекулы с длинами связей $r(C=C) = 1.33$, $r(C-O) = 1.37$ Å и валентным углом CSO , равным 126° . Экспериментальные характеристики второго менее стабильного *транс*-конформера винилового спирта были позднее получены также методом МВ-спектроскопии.²⁶ Анализ вращательных констант *транс*-ротамера и его дейтерийзотомера ($CH_2=CHOD$) дал следующую геометрию: $r(C=C) = 1.32$, $r(C-O) = 1.38$ Å; валентный угол COD равен 122° . Длина связи $C=C$ в молекуле винилового спирта несколько меньше соответствующих длин связей в этилене²⁷ и пропилене.²⁸ По сравнению с насыщенными спиртами в виниловом спирте имеет место укорочение связи $C-O$ и

увеличение угла CSO (1.43 Å и 120° соответственно²⁹). По изменению относительных интенсивностей в МВ-спектре²⁶ рассчитана разность энергий *цис*- и *транс*-конформеров винилового спирта, которая оказалась равной 4.5 кДж·моль⁻¹.

Полученные из ИК-, УФ- и ЯМР-спектров^{30–32} характеристики винилового спирта полезны для определения его и других простых енольных соединений в промежуточных продуктах реакций. На основе анализа ИК-спектров винилового спирта и его девяти изотопомеров и расчета частот нормальных колебаний проведено отнесение полос поглощения *цис*-ротамера, а также всех побочных продуктов, образующихся при его получении.³² В фотоэлектронном спектре винилового спирта наблюдается пять полос поглощения.^{33,34} Низкоэнергетическая полоса имеет тонкую структуру с колебательным интервалом 1400 см⁻¹. Низкочастотная компонента этой полосы отнесена³³ к *цис*-, а высокочастотная — к *транс*-конформеру.

Сернистый аналог винилового спирта — винилтиол — по данным ИК- и МВ-спектров также представляет собой смесь двух конформеров.^{35–40} Детальный анализ ИК-спектров винилтиола^{36,37} в газовой фазе, кристаллическом состоянии (при 300 К) и в матрицах аргона и азота показал, что эта молекула существует в виде *цис*- и *транс*-конформеров, причем, как и в случае винилового спирта, *цис*-форма энергетически более выгодна. Расчет частот и форм нормальных колебаний для *цис*- и *транс*-конформаций свидетельствует, что наиболее конформационно чувствительными являются валентные $C-S$, деформационные $C=C-H$ и торсионные $S-H$ колебания.³⁷

С помощью МВ-спектроскопии изучены плоские *цис*- и «квази»-*транс*-конформации винилтиола и его дейтерийзотопомеров.^{35,36,38,40} Получены следующие геометрические параметры для наиболее стабильного *цис*-конформера: $r(C=C) = 1.34$, $r(C-S) = 1.76$ Å; валентные углы CCS и CSH равны 126.9 и 95.8° соответственно.⁴⁰ Внутреннее вращение вокруг связи $C_{sp^2}-S$ приводит к уменьшению угла CCS на 5° и увеличению длины связи $C-S$ на 0.02 Å. С помощью МВ-спектров были охарактеризованы также ротамер винилтиола и его SD -изотопомер³⁹ в основном и трех возбужденных колебательных состояниях, отличный от *цис*-формы. Определены дипольные моменты и вращательные константы, соответствующие валентным углам CCS и CSH , равным 122 и 98° . В этой же работе получена потенциальная кривая внутреннего вращения *транс*-конформера винилтиола вокруг связи $C_{sp^2}-S$ (рис. 1). Основное колебательное состояние этого, по терминологии авторов, «квази»-*транс*-конформера расположено выше барьера, равного 0.23 кДж·моль⁻¹, разделяющего два минимума относительно нуля плоской конформации.

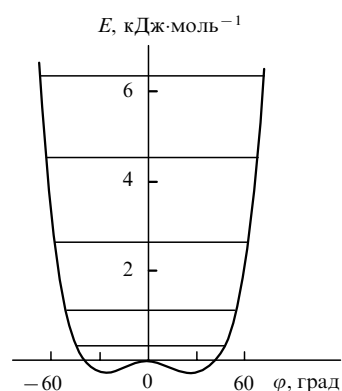


Рис. 1. Потенциальная функция внутреннего вращения *транс*-конформера винилтиола.³⁹

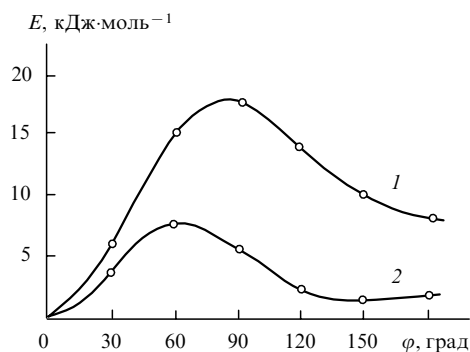


Рис. 2. Потенциальные функции внутреннего вращения винилового спирта (1) и винилтиола (2).⁴²

Значительные успехи в исследовании конформационных свойств α,β -ненасыщенных эфиров и сульфидов достигнуты при использовании неэмпирических расчетов, с помощью которых можно оценить заселенность той или иной конформации и возможность взаимодействия НЭП гетероатома с π -электронной системой.^{41–46} Одним из первых теоретических исследований такого рода был расчет винилового спирта и винилтиола,⁴² подтвердивший, что оба соединения имеют два поворотных изомера, из которых *цис*-конформер более стабилен. На потенциальной кривой внутреннего вращения винилового спирта максимум соответствует диэдральному углу (φ) 90° , тогда как для винилтиола он приходится на 60° (рис. 2). Второй минимум для винилтиола соответствует торсионному углу 150° .

Выполнены неэмпирические расчеты винилового спирта с полной оптимизацией геометрии винилового спирта с использованием базисов СТО-3 ГФ и 4-31 ГФ,^{43–45} также подтвердившие существование этой молекулы в двух плоских конформациях: *цис* и *транс*. Для ряда замещенных виниловых спиртов $\text{XCH}=\text{CHON}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{CN}, \text{F}$)⁴⁶ рассчитан потенциал внутреннего вращения вокруг связи $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{O}$ в базисе 4-21 ГФ, оказавшийся существенно зависящим от природы заместителя X (рис. 3). Внутреннее вращение в этих молекулах сопровождается изменением угла CSO и длины связи $\text{C}-\text{O}$.^{45, 46}

Разность энергий между конформерами винилового спирта равна 9.4 (СТО-3 ГФ),⁴⁴ 9.0 (4-31 ГФ),⁴⁴ $7.1-7.9$ (3-21 ГФ),⁴⁵ 11.8 кДж·моль⁻¹ (4-21 ГФ),⁴⁶ что согласуется

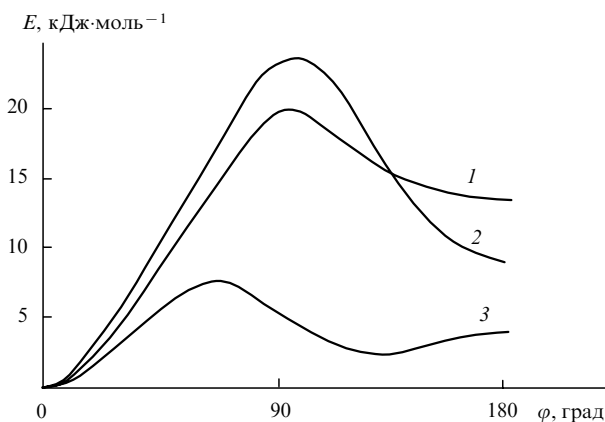


Рис. 3. Потенциальные функции внутреннего вращения молекул $\text{XCH}=\text{CHON}$.⁴⁶
 $\text{X} = \text{H}$ (1), CN (2), F (3).

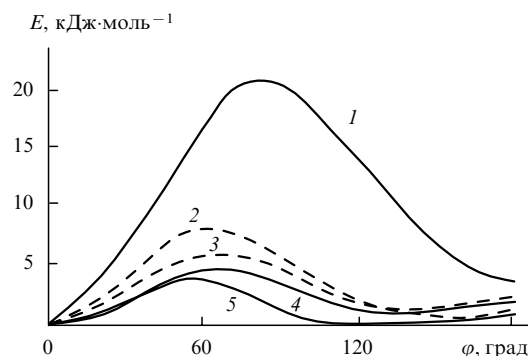


Рис. 4. Потенциальные функции внутреннего вращения винилтиола,⁴⁷ полученные различными методами: 1 — СТО-3 ГФ, 2 — 3-21 ГФ, 44-31 ГФ, *spd*, 3 — ММ, 4 — 44-31 ГФ, 5 — 3-21 ГФ.

со значением 7.9 кДж·моль⁻¹ (*spd*), полученным расчетом с частичной оптимизацией геометрии.⁴² Барьер внутреннего вращения, разделяющий *цис*- и *транс*-формы винилового спирта, равен 17.3 ,⁴⁶ 17.6 ,⁴² 17.9 кДж·моль⁻¹.⁴⁵

В работах^{47, 48} сравниваются потенциальные кривые внутреннего вращения винилтиола, полученные неэмпирическими расчетами в различных базисах (СТО-3 ГФ, 3-21 ГФ, 44-31 ГФ, *spd*), а также методом молекулярной механики (ММ) (рис. 4). Во всех базисах наиболее устойчивой является *цис*-конформация. Другим стабильным конформером винилтиола в базисе СТО-3 ГФ является плоская *транс*-форма, тогда как в базисах 44-31 ГФ, 3-21 ГФ и *spd* — это *гош*-ротамер с углом поворота вокруг связи $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{S}$, равным $120-135^\circ$. Барьер вращения, полученный методом ММ (3.8 кДж·моль⁻¹), несколько занижен по сравнению с барьерами, определенными другими методами (кДж·моль⁻¹): 5.9 (44-31 ГФ),⁴⁷ 7.9 (*spd*).⁴² Величина барьера, рассчитанная в базисе СТО-3 ГФ оказалась значительно выше (16.7 кДж·моль⁻¹)⁴⁶ рассчитанной в других базисах, поэтому, скорее всего, нельзя считать корректным предсказание *транс*-формы в качестве второй устойчивой конформации.

Потенциальные кривые внутреннего вращения вокруг связи $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{S}$ винилтиола, полученные на основе данных МВ-спектроскопии,⁴⁹ представлены на рис. 5, а. В области, отвечающей *транс*-конформации, имеются два минимума с торсионными углами $\sim 156^\circ$ (0.87π) и 204° (1.13π), разделенные барьером величиной ~ 0.14 кДж·моль⁻¹. Основное колебательное состояние *транс*-конформера находится выше этого малого барьера. *цис*-Конформер винилтиола стабильнее на 0.6 кДж·моль⁻¹, а барьер вращения между ним и *транс*-конформером равен 9.5 кДж·моль⁻¹. С помощью неэмпирического расчета в базисе 4-21 ГФ получены потенциал внутреннего вращения и положение стационарных энергетических уровней, соответствующих плоским *цис*- и «квази»-*транс*-состояниям, а также неплоской *гош*-форме (рис. 5, б).⁴⁹

Потенциальная функция внутреннего вращения вокруг связи $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{S}$ винилтиолов $\text{XCH}=\text{CHSH}$ (заместители $\text{X} = \text{H}, \text{CN}, \text{Me}, \text{F}$ находятся в *транс*-положении к атому серы) существенно зависит от природы заместителя (рис. 6).^{49, 50} По мере усиления акцепторности заместителя относительная стабильность плоского *цис*-конформера возрастает, и в случае $\text{X} = \text{F}$, акцепторные свойства которого понижены за счет конкурентного *p, \pi*-взаимодействия в системе $\text{F}-\text{C}=\text{C}$, в молекуле остается только *гош*-ротамер.

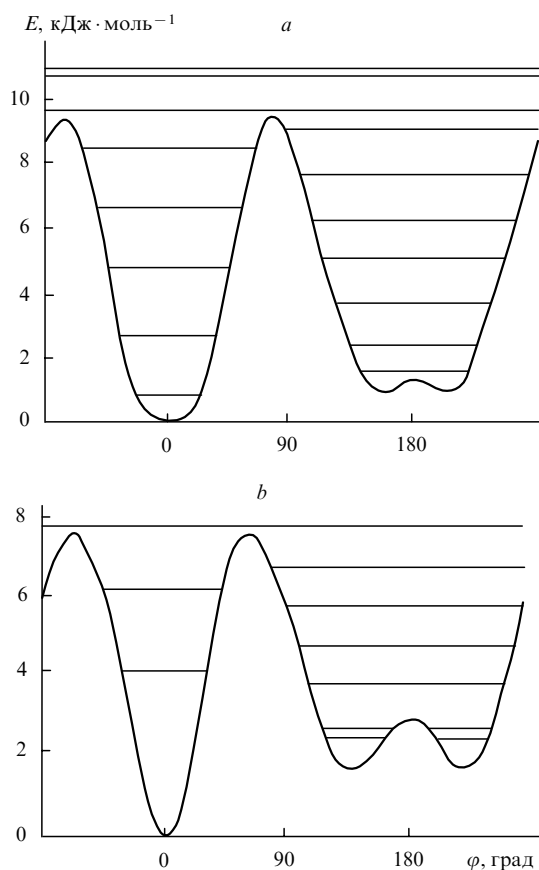


Рис. 5. Экспериментальная (а) и теоретическая (б) функции внутреннего вращения винилтола.⁴⁰

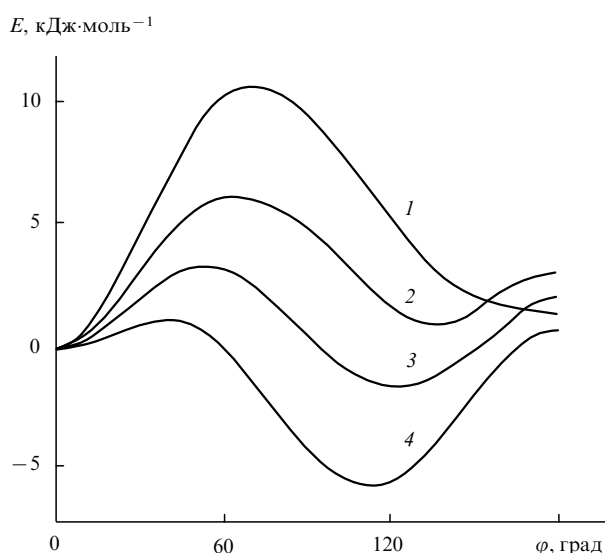


Рис. 6. Потенциальные функции внутреннего вращения молекул $\text{XHC}=\text{CHSH}$.⁴⁹
X = H (1), CN (2), Me (3), F (4).

2. Алкилвиниловые эфиры

Существование поворотной изомерии у простых виниловых эфиров было первоначально установлено по КР- и ИК-спектрам,^{1, 52–59} а затем подтверждено изучением ультразвуковой релаксации⁵¹ и спектральными исследованиями в микроволновой области.⁶⁰ С самого начала существовали различные мнения о количестве и строении устойчивых

конформеров. На основании изучения температурной зависимости оптических плотностей компонент триплета в области валентного колебания двойной связи сделан вывод⁵⁶ о том, что наиболее стабильной конформации принадлежат две полосы (1613 и 1650 см^{-1}), в то время как менее стабильная форма характеризуется одним максимумом при 1642 см^{-1} . Появление третьей полосы в области 1600 см^{-1} в колебательных спектрах алкилвиниловых эфиров объясняют резонансом Ферми между $\nu(\text{C}=\text{C})$ - и $\omega(\text{CH}_2=)$ -колебаниями.⁶¹ Изменения интегральной интенсивности составляющих того же триплета с температурой в спектре КР *n*-бутилвинилового эфира позволили приписать каждую из трех компонент отдельному ротамеру и вычислить разность их энергий.⁶² Исходя из предположения о существовании трех возможных конформаций (двух плоских — *цис* и *транс* — и одной неплоской — *гош*) вычислены частоты и формы нормальных колебаний для молекулы винилметилового эфира и получено удовлетворительное согласие с экспериментом.⁵⁸ В то же время релаксационное поведение метил-, этил- и 2-хлорэтилвиниловых эфиров указывает на существование равновесия между плоскими конформациями (*цис* и *транс*).⁵¹ В работе⁶³ изучены колебательные спектры винилметилового эфира и его дейтероизотопомеров и предложено отнесение частот по симметрии и форме колебаний. Отмечается, что при комнатной температуре молекула винилметилового эфира существует в плоской *цис*-форме, а при пониженной температуре — в плоской *транс*- (или близкой к ней) форме, что следует из появления ряда новых полос в спектрах. Из анализа КР- и ИК-спектров этого эфира^{64–66} также сделан вывод о том, что менее стабильной является *s-транс*-конформация. Те же выводы были сделаны из анализа ФЭ-спектров алкилвиниловых эфиров^{67–69} с заместителем нормального строения.

Авторы работ^{61, 70, 71}, анализируя вращательную структуру внеплоскостного деформационного колебания $\text{CH}_2=$ (820 см^{-1}), заключили, что наиболее стабильная конформация метил- и этилвиниловых эфиров имеет серповидную *цис*-форму. Другая конформация, по их мнению,^{61, 70} должна иметь неплоское строение. Эти выводы^{61, 70, 71} получили дополнительное и независимое обоснование при анализе МВ-спектра винилметилового эфира,⁶⁰ а также его КР- и ИК-спектров.^{72–74} Изучение колебательных спектров винилметилового эфира в газовой фазе позволило идентифицировать энергетически менее выгодный ротамер, как «скошенный» с торсионным углом 144°.⁷²

О соотношении конформеров виниловых эфиров удобно судить по их ИК-спектрам. На основании анализа обширного экспериментального материала и литературных отнесений основные полосы винилоксигруппы приписаны конкретным конформациям. Так, плоскому конформеру соответствуют следующие максимумы:¹ низкочастотная компонента полосы в области ~820 см^{-1} [$\omega(\text{CH}_2=)$],^{61, 70, 75, 76} высокочастотная компонента полосы при ~960 см^{-1} [$\omega(\text{CH}=)$],^{61, 70, 76} очень сильная широкая полоса вблизи 1200 см^{-1} [$\nu(\text{C}-\text{O})$],^{56, 61, 70} узкий пик средней интенсивности при 1320 см^{-1} [$\delta(\text{CH})$],^{61, 70} низкочастотная компонента триплета в области 1600 см^{-1} (обычно ~1620 см^{-1}) [$\nu(\text{C}=\text{C})$].^{56, 61, 62, 70} Неплоскому конформеру отвечают следующие максимумы: высокочастотное плечо полосы при 820 см^{-1} (см.^{61, 70, 75, 76}), низкочастотная компонента дублета в области 950 см^{-1} $\omega(\text{CH}=)$,⁶⁶ слабые максимумы в области 1150–1050 см^{-1} [$\nu(\text{C}-\text{O})$] (например, 1138 см^{-1} в винилметиловом эфире⁶⁴ и 1143, 1100, 1081, 1048 см^{-1} в винилэтиловом эфире⁷⁰), средняя компонента триплета в области 1640 см^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{C})$].^{56, 61, 62, 70}

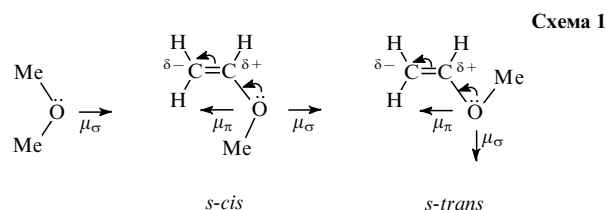
В работах^{77–79} была предпринята попытка проследить, используя ИК-спектры алкилвиниловых эфиров, как влияет строение алкильного радикала на относительную интенсивность полос различных конформаций, не вдаваясь в детали их пространственного строения. Сравнительный анализ ИК-

спектров алкилвиниловых эфиров свидетельствует, что конформационное соотношение очень сильно зависит от степени разветвленности при α -углеродном атоме алкильного радикала.⁷⁷ Если в винилметилом и винилалкиловых эфирах с радикалами нормального строения преобладает плоский конформер, то с увеличением разветвленности радикала относительная интенсивность полос плоского конформера резко падает вплоть до исчезновения отдельных из них; одновременно появляются и растут полосы поглощения неплоского конформера. *трет*-Бутил- и *трет*-амилвиниловые эфиры существуют практически в виде одной неплоской конформации. Действительно, все полосы колебаний плоского конформера в спектрах этих эфиров уменьшаются по интенсивности или полностью исчезают. Особенно наглядно это проявляется в области 1600 см^{-1} , где вместо очень сильного мультиплета остается только высокочастотная его компонента, принадлежащая неплоской конформации.

В работе⁸⁰ показана возможность применения неэмпирических расчетов для исследования колебательных спектров винилметилового эфира. Было построено теоретическое силовое поле, исправленное масштабирующими множителями, которые переносились из более простых молекул $\text{CH}_2=\text{CHF}$ и Me_2O или подбирались расчетом (для вращения вокруг связи $\text{C}_{sp^2}-\text{O}$). Используемый путь пофрагментного определения масштабирующих множителей привел к удовлетворительному согласию расчетных частот с экспериментальными.

Молекулярная структура винилметилового эфира изучалась также методом дифракции электронов.^{42,81} Наряду с задачей определения молекулярной геометрии основного ротамера, авторы пытались решить вопрос о конформации второй энергетически менее выгодной формы. В более ранней работе⁸¹ предпочтение было отдано *гош*-конформеру с углом между плоскостями $\text{C}=\text{C}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ в пределах $80-110^\circ$. Позже под влиянием результатов неэмпирических расчетов, указывающих на плоское *s-транс*-строение второго стабильного ротамера, авторы вновь рассмотрели свои экспериментальные данные и нашли, что они не противостоят предположению о плоской структуре второго ротамера винилметилового эфира.⁴²

Важные данные, касающиеся пространственного и электронного строения алкилвиниловых эфиров, были получены при изучении их дипольных моментов.¹ Для алкилвиниловых эфиров $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ были установлены беспрецедентно сильные зависимости величин дипольных моментов от строения алкильного радикала⁸² и от температуры⁸³. Причина этих особенностей — тесная взаимосвязь между p, π -взаимодействием и конформационной изомерией. Простое рассмотрение векторов дипольного момента в диметиловом и винилметилом эфирах приводит к выводу о зависимости дипольного момента последнего от угла внутреннего вращения при условии, что p, π -взаимодействие сопровождается поляризацией двойной связи (схема 1):



Наличие такой поляризации вытекает из рассмотрения величин дипольных моментов алкилвиниловых эфиров с нормальными и разветвленными алкильными заместителями (табл. 1).⁸⁴⁻⁸⁶

В винилметилом эфире, существующем преимущественно в виде *s-цис*-конформера,⁸⁵ π - и σ -составляющие направлены в противоположные стороны. Поэтому в дан-

Таблица 1. Дипольные моменты виниловых и диалкиловых эфиров.

Эфир	μ , D	Ссылки
$\text{CH}_2=\text{CHOMe}$	1.0	84
	1.1	85
$\text{CH}_2=\text{CHOEt}$	1.19	84
$\text{CH}_2=\text{CHOPr}^n$	1.19	84
$\text{CH}_2=\text{CHOPr}^i$	1.47	84
$\text{CH}_2=\text{CHOBu}^n$	1.20	84
	1.25	85
$\text{CH}_2=\text{CHOBu}^i$	1.14	84
	1.20	85
$\text{CH}_2=\text{CHOBu}^t$	1.81	84
$\text{CH}_2=\text{CHOAm}^n$	1.22	84
$\text{CH}_2=\text{CHOAm}^t$	1.84	84
$(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{O}$	1.10	84
	1.06	85
Me_2O	1.31	85
	1.25	86
Et_2O	1.27	85
	1.22	86
$(\text{Pr}^n)_2\text{O}$	1.13	85
EtOBu^t	1.29	84

ном случае вполне оправдано оценивать π -составляющую разностью (0.36 D) между моментом диметилового эфира и наблюдаемым моментом винилметилового эфира (как это сделано в работе⁸⁷). Разумеется, при этом необходимо иметь в виду, что найденная таким образом величина π -момента включает индуцированный π -момент и вклад, обусловленный разницей в моментах связей $\text{C}_{sp^2}-\text{O}$ и $\text{C}_{sp^3}-\text{O}$. Однако оценки дипольных моментов других конформаций сложением π - и σ -векторов, сделанные в работе⁸⁷, в принципе, ошибочны, так как не учитывают изменений степени p, π -взаимодействия (а стало быть, и π -составляющей) из-за нарушения копланарности. В неплоской *гош*-конформации (угол 90°) π -составляющая должна отсутствовать или, по крайней мере, быть гораздо меньше, чем в плоской. Рассмотрение молекулярной модели показывает, что в такой конформации вектор σ -момента находится под углом $\sim 55^\circ$ к плоскости двойной связи, а направления его проекции на эту плоскость и связь $\text{C}_{sp^2}-\text{O}$ совпадают.

Существенное различие величин дипольных моментов конформеров алкилвиниловых эфиров представлялось возможным объяснить также электроотрицательностью заместителя R.⁸⁸ О правоте такого предположения свидетельствует линейная зависимость дипольного момента от индуктивных (σ^*) и стерических (E_s) констант заместителя R. Выбор между индуктивной и конформационной природой различий дипольных моментов в ряду алкилвиниловых эфиров был сделан в пользу последней на основе изучения температурной зависимости дипольных моментов.⁸³

Показано глубокое отличие диэлектрического поведения алкилвиниловых эфиров с заместителями нормального строения от поведения виниловых эфиров с объемными разветвленными заместителями. В первом случае дипольный момент заметно возрастает с ростом температуры, во втором — понижается. Для винилметилового эфира величины дипольных моментов, измеренные в широком диапазоне температур, хорошо согласуются с представлением о равновесии двух ротамерных форм в растворах октана и бензола.^{83,89} Авторами работы⁸³ сделано заключение о том, что уменьшение дипольного момента с ростом температуры для алкилвиниловых эфиров с заместителями Pr^i , Bu^t , Am^t вызвано не увеличением заселенности менее полярной формы, а нарушением копланарности молекулярного фрагмента $\text{CH}_2=\text{CHO}$ при торсионных колебаниях. При этом очевидно, что увеличение заселенности возбужденных торсионных колебательных состояний может оказать заметное

влияние на измеряемый дипольный момент только в том случае, когда торсионное движение имеет достаточно большую амплитуду. Авторы⁸³ предложили модельную W-образную форму потенциальной кривой внутреннего вращения, которая на качественном уровне объясняет диэлектрическое поведение всех изученных алкилвиниловых эфиров.

Наряду с рассмотренными экспериментальными исследованиями поворотной изомерии виниловых эфиров имеется большое число теоретических публикаций.^{42, 45, 63, 64, 80, 90–101} Данные этих работ свидетельствуют о том, что энергетически наиболее выгодной является плоская *цис*-конформация, тогда как вопрос о строении второго, менее устойчивого конформера до сих пор дискутируется. В работах^{90, 91} получена потенциальная кривая внутреннего вращения вокруг связи $C_{sp^2}-O$ в винилметилом эфире в приближении ПДП/2, вид которой существенно зависит от величины угла COC . Согласно данным этих расчетов, второй менее стабильный конформер имеет неплоскую *гош*-структуру. Допускается также нарушение копланарности в *транс*-конформере.^{42, 92}

В одном из первых неэмпирических расчетов⁹⁴ была получена потенциальная кривая внутреннего вращения вокруг связи $C_{sp^2}-O$ для винилметилового эфира. Минимумы потенциальной функции соответствуют торсионным углам 0° (*s-цис*-форма) и 180° (*s-транс*-форма). Вычисленная⁹⁴ разность энергий конформеров равна $2.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. В работах^{95, 96} при расчете потенциальной кривой внутреннего вращения винилметилового эфира использовались базисы СТО-3 ГФ и 4-31 ГФ. Потенциальная кривая, полученная в работе⁹⁶, приведена на рис. 7. Оптимизация геометрии проводилась в базисе СТО-3 ГФ. Эти расчеты предсказывают для винилметилового эфира две стабильные конформации: плоскую *цис* и плоскую *транс*. Вычисленная в базисе СТО-3 ГФ разность энергий между конформерами — 4.02^{95} и $4.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.⁹⁶) — удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением ($4.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), полученным методом газовой электронографии,⁴² а величина, вычисленная в базисе 4-31 ГФ, оказалась в 2 раза выше: 10.3 (см.⁹⁵) и $9.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.⁹⁶).

Потенциал внутреннего вращения винилметилового эфира был вычислен в базисах 6-31 ГФ и 6-31 ГФ* с полной оптимизацией геометрии.⁹⁷ Энергетически менее выгодному конформеру на потенциальной кривой соответствует участок с двумя пологими минимумами (торсионный угол $CCOC$ равен $156.7–159.4^\circ$) и барьером между ними (рис. 8). Энергетические стационарные состояния расположены выше этого барьера: им соответствует колебание Ме-группы с большой амплитудой относительно положения равновесия в плоской *транс*-форме. Разность энергий низших энергетических уровней *цис*- и *транс*-форм — 8.3 (6-31 ГФ) и $9.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (6-31 ГФ*) находится в согласии с экспериментальным зна-

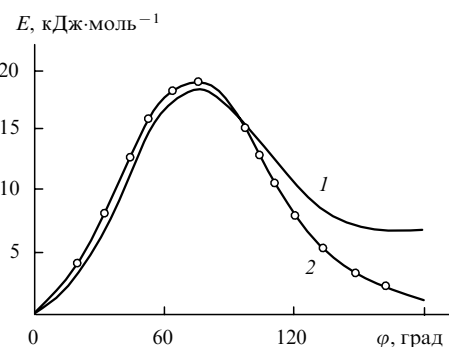


Рис. 7. Потенциальная функция внутреннего вращения вокруг связи $C_{sp^2}-O$ винилметилового эфира.⁹⁶ Метод расчета: 1 — 4-31 ГФ, 2 — СТО-3 ГФ.

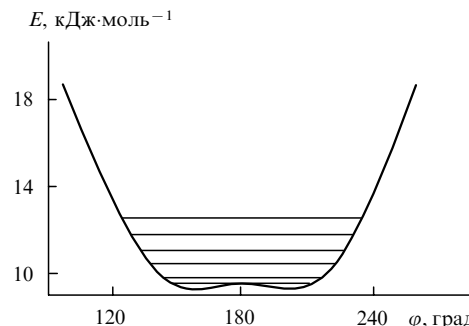


Рис. 8. Потенциальная функция внутреннего вращения винилметилового эфира в области расположения *транс*-конформера и положение стационарных энергетических уровней (расчет с использованием базиса 6-31 ГФ*-МПЗ).⁹⁷

чением ($7.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), полученным для газовой фазы с помощью ИК-спектроскопии.⁷⁴

Неэмпирическим расчетом в базисе 4-21 ГФ с полной оптимизацией геометрии получены детальные сведения о строении трех конформеров: *s-цис* (0°), *s-транс* (180°) и скошенного (168°).⁹⁸ Заселенность скошенного конформера составляет $1–5\%$, а разность энергий между *s-цис*- и *s-транс*-роtaмерами равна $12.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Однако согласно другим неэмпирическим расчетам⁴⁵ молекулы винилметилового эфира, стабильные состояния соответствуют значениям торсионных углов 0° (*s-цис*) и 150° (*гош*), причем первое на $7.9–8.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ более выгодно.

Таким образом, основываясь на данных большинства работ по поворотной изомерии виниловых эфиров, можно считать, что они существуют в виде двух стабильных конформеров. Один из них — плоский (*цис*), а другой характеризуется относительным движением фрагментов молекулы с большой амплитудой и эффективной некопланарностью, зависящей от строения винильного радикала.

3. Аллениловые эфиры

Аллениловые эфиры ($CH_2=C=CHOR$) — близкие аналоги виниловых эфиров. Их ненасыщенный фрагмент представлен двумя взаимно ортогональными π -системами. Пространственное строение алленилметилового эфира изучено многими физико-химическими методами.^{102–112} Интерес к аллениловым эфирам легко объяснить, так как, помимо того что это ценные исходные вещества для органического синтеза, они являются удобными моделями для исследования взаимосвязи и взаимовлияния конформационной изомерии и *p*, π -взаимодействия. Из экспериментальных данных, полученных методом газовой электронографии, следует, что при комнатной температуре алленилметилового эфира существует только в плоской *цис*-конформации, второй конформер не был обнаружен.¹⁰² Этот вывод подтверждается также анализом констант спин-спиновой взаимодействия в спектре ЯМР 1H алленилметилового эфира.^{103, 104}

Согласно данным этих работ, алкилаллениловые эфиры с заместителями нормального строения обладают предпочтительной плоской *цис*-конформацией, а гомологи с разветвленными радикалами находятся преимущественно в плоской *транс*-конформации. В работе¹⁰⁴ проведен конформационный анализ винил- и фенилаллениловых эфиров и сделан вывод о преобладании для них плоской *транс*-конформации с $\sim 10\%$ -ным содержанием *цис*-конформера.

Молекулярная структура алленилметилового эфира была также изучена с помощью МВ-спектроскопии.¹⁰⁵ В основном состоянии определен полный дипольный момент ($\mu = 0.96 \text{ D}$), а по расщеплению переходов в возбужденном состоянии получен барьер внутреннего вращения метильной

группы ($V_3 = 11.86$ кДж·моль⁻¹). Полученные данные отнесены к плоской *цис*-форме. С помощью ФЭ-спектроскопии и квантово-химических расчетов полуэмпирическим методом МПДП/3 показано, что алленилметилловый эфир существует в виде двух конформеров *s-цис* и *s-транс* с преобладанием первого.¹⁰⁶ В работе¹¹³ проведено исследование спектров КР- и ИК-поглощения алленилметилового эфира на основе неэмпирических расчетов в базисах 3-21 ГФ и 6-31 ГФ*. Анализируя полученные данные, авторы этой работы пришли к выводу о наличии у алленилметилового эфира двух конформеров — плоского *цис* и неплоского *гош* с торсионным углом 140°. Разность энергий конформеров, вычисленная из температурной зависимости интенсивностей конформационно чувствительных полос, составляет 11.2 кДж·моль⁻¹. Получена¹¹³ потенциальная кривая внутреннего вращения алленилметилового эфира (рис. 9). На ней в области второго стабильного конформера имеется два мелких минимума, разделенных барьером 1.42 кДж·моль⁻¹, отвечающих энантиомерным формам. Стационарным энергетическим состоянием, расположенным выше этого барьера, соответствует внутримолекулярное движение фрагментов молекулы с большой амплитудой относительно плоской *транс*-формы.

С помощью колебательной спектроскопии [ИК (газ, жидкость), КР (жидкость)] изучены поворотная изомерия и нарушение локальной C_{3v} -симметрии метильной группы в алленилметиловом эфире и его дейтероизотопомере $CH_2=C=CHOCd_3$.¹¹⁴ Благодаря перпендикулярному расположению π -систем в алленилметиловом эфире, в колебательных спектрах возможны проявления специфических взаимодействий фрагментов $CH_2=C=$, $=CHO$ и COC . Оценить взаимодействия таких колебаний непосредственно по экспериментальным спектрам затруднительно. Это становится возможным только путем сопоставления экспериментальных данных с результатами неэмпирических расчетов.

Расчет равновесной геометрии и силового поля проведен градиентным методом с использованием набора базисных волновых функций 4-21 ГФ в предположении, что наиболее стабильным является *цис*-конформер.¹¹⁴ Масштабирующие множители перенесены из более простых молекул диметилового эфира и аллена, а для вращения вокруг связи $C_{sp^2}-O$ подобраны расчетом. Использованный путь пофрагментного определения масштабирующих множителей привел к удовлетворительному согласию расчетных частот с экспериментальными.¹¹⁴

Подобно резонансу Ферми между колебаниями $\nu_s(CH_3)$ и $2\delta_s(CH_3)$, имеет место резонанс между колебаниями $\nu_{as}(CH_3)$ и $2\delta_{as}(CH_3)$. Сравнительный анализ величины расщепления вырожденного по C_{3v} -симметрии колебания $\nu_{as}(CH_3)$ и смещения частоты этого колебания при изотопозамещении указывает на то, что асимметрия длин связей $C-H$ метиль-

ной группы в алленилметиловом эфире такая же, как в винилметиловом эфире.^{115, 116}

Показано, что антисимметричное валентное колебание алленового фрагмента $\nu_{as}(C=C=C)$ при 1960 см⁻¹ строго характерно и локализовано на двойных связях, тогда как колебание $\nu_s(C=C=C)$ при 1054 см⁻¹ смешивается с колебаниями COC - и CH_3 -групп. Частоты деформационных колебаний фрагмента $C=C=C$ находятся в низкочастотной области при 270 и 170 см⁻¹, значительный вклад в колебание при 170 см⁻¹ вносит деформационное колебание COC -группы. Полоса (612 см⁻¹), соответствующая торсионному движению относительно оси CCC , интенсивна в спектре КР и слабо проявляется в ИК-спектре. Объясняется это существенными изменениями поляризуемости молекулы и слабой зависимостью дипольного момента от торсионного движения алленового фрагмента. Возмущение, вносимое ортогональной π -системой во взаимодействие НЭП с π -электронами кратной связи фрагмента $=C=C(H)O$, по-видимому, незначительно сказывается на эффектах делокализации электронно-плотности.

Анализ экспериментальных спектров алленилметилового эфира и его дейтероизотопомера позволил идентифицировать полосы, соответствующие валентным колебаниям CH - и CH_2 -групп. Полоса средней интенсивности в ИК-спектре поглощения и линия большой интенсивности в спектре КР с частотой 3046 см⁻¹ отнесены к валентному колебанию $C-H$ -связи.¹¹⁴ По частоте и форме оно тождественно колебанию аналогичной группы винилметилового эфира.

Особенностью, отличающей алленилметилловый эфир от винилметилового, является аномальное соотношение интенсивностей полос колебаний $\nu_s(CH_2)$ и $\nu_{as}(CH_2)$. Интенсивность полосы $\nu_{as}(CH_2)$ винилметилового эфира значительно превосходит интенсивность полосы $\nu_s(CH_2)$, тогда как в алленилметиловом эфире, согласно расчету, подтвержденному экспериментальными данными, производная дипольного момента по нормальной координате колебания $\nu_s(CH_2)$ на порядок больше, чем для $\nu_{as}(CH_2)$. Аналогичная картина наблюдается и в спектрах других молекул, содержащих алленовую группу,¹¹⁷ что, по-видимому, объясняется специфической электронно-строения алленового остова.

В ИК-спектре алленилметилового эфира в газовой фазе полоса A -типа с частотой 1430 см⁻¹ относится к деформационному колебанию $\delta(CH_2)$.¹¹⁴ Такое отнесение отличается от сделанного в работе¹¹³, где эта полоса отнесена к колебанию $\delta(CH_3)$, что обусловлено отсутствием анализа вращательных контуров полос дейтероизотопомера. Деформационное колебание CH_2 малой интенсивности при 1015 см⁻¹ проявляется в ИК-спектре в виде полосы C -типа. Согласно расчету, она несет в себе вклад всеерного колебания, характеризующегося выходом α -водородного атома из плоскости $C=C-O$ фрагмента.¹¹⁴

Анализ вращательных контуров алленилметилового эфира в ИК-спектре позволил сделать отнесение полос в области 850–920 см⁻¹, так как в этой области проявляется симметричное валентное колебание COC при 918 см⁻¹ в виде полосы A -типа, которое смешивается с всеерным колебанием CH_2 -группы (895 см⁻¹) и деформационным колебанием алленового остова.

С целью исследования поворотной изомерии алленилметилового эфира и его дейтероизотопомера были изучены их ИК-спектры в различных растворителях (CCl_4 , C_7H_{16} , C_4H_9Br , $MeCN$) в широком температурном интервале.¹¹⁴ Проведены также расчеты нормальных колебаний при разных ориентациях фрагментов COC и CCO , задаваемых торсионным углом $COCC$. По результатам расчетов идентифицированы конформационно чувствительные полосы в колебательном спектре. Для алленилметилового эфира в конденсированном состоянии определены две слабые по интенсивности полосы с частотами 572 (КР) и

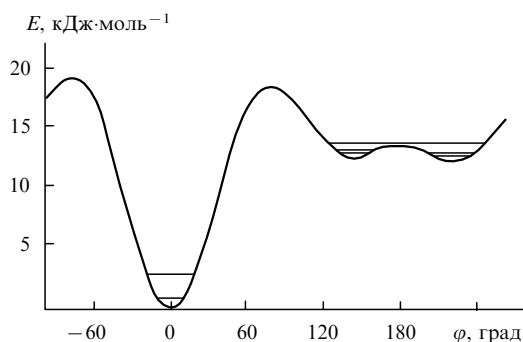


Рис. 9. Потенциальная функция внутреннего вращения алленилметилового эфира.¹¹³

960 см^{-1} (ИК), которые, вероятно, относятся к колебаниям второго конформера, отличного от *цис*-конформера по заселенности и геометрии. В спектрах газовой фазы признаков второго конформера не обнаружено. Расщепление полос $\nu_s(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ и $\nu_{as}(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ нельзя объяснить конформационными изменениями, так как оно сохраняется в спектрах газовой, конденсированной и твердой фаз. Полосы, наблюдаемые с высокочастотной стороны от $\nu_{as}(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ и с низкочастотной стороны от $\nu_s(\text{C}=\text{C}=\text{C})$, вероятно, относятся к сериям так называемых «горячих» переходов.

Из сказанного следует, что для алленилметилового эфира энергетически наиболее выгоден плоский *цис*-конформер с нарушенной локальной симметрией C_{3v} метильной группы. По величине расщепления вырожденного при симметрии C_{3v} колебания $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ и по положению низкочастотной компоненты резонанса Ферми можно сделать вывод о подобии пространственного строения винилметилового и алленилметилового эфиров.

4. Алкилвинилсульфиды

Молекулярная структура сернистого аналога винилметилового эфира — винилметилсульфида — изучалась как экспериментальными, так и теоретическими методами. Выводы этих исследований в отношении природы возможных стабильных конформеров, а также их энергетических характеристик не всегда согласуются между собой.^{42, 118–124} Так, результаты методов МВ-¹²⁰ и ФЭ-спектроскопии¹²⁵ свидетельствуют, что винилметилсульфид при комнатной температуре существует только в *цис*-конформации, в то время как из электронографических данных следует, что винилметилсульфид существует в виде двух конформеров *цис* и *гош* в соотношении (в %) 33:66 (по данным¹²¹) и 38:62 (по данным⁴²). В работе¹²² содержание *гош*-конформера в молекуле винилметилсульфида оценено величиной 11–21%. В работе¹²³ с использованием статической (рассматривает движения с малой амплитудой) и динамической (включает движения с большой амплитудой) моделей проанализированы электронографические результаты, полученные в работах^{42, 121, 122}, а также МВ- и КР-спектры винилметилсульфида. Отмеченные различия были объяснены некорректным применением статической модели, так как она не может использоваться при высокотемпературных измерениях, а также в том случае, когда барьер, разделяющий конформеры, относительно высок, как в винилметилсульфиде.

Исследование дипольных моментов алкилвинилсульфидов показало их близкую аналогию с алкилвиниловыми эфирами. В ряду $\text{CH}_2=\text{CHSR}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i, \text{Bu}^i$) наблюдается значительное увеличение дипольного момента при росте разветвленности алкильного заместителя.¹²⁶

R	Me	Et	Pr ⁿ	Pr ⁱ	Bu ⁿ
μ, D	1.35	1.47	1.44	1.58	1.41
R	Bu ⁱ	Bu ^s	Bu ^t	Am ^t	cyclo-C ₆ H ₁₁
μ, D	1.40	1.59	1.69	1.70	1.60

Однако разность величин дипольных моментов *трет*-бутилвинилсульфида и винилметилсульфида при температуре 298 К составляет только 0.35 D, что более чем в 2 раза ниже аналогичной разности для *трет*-бутилвинилового и винилметилового эфиров (0.74 D). Отклонение в меньшую сторону величины дипольного момента винилметилсульфида от дипольного момента предельного аналога метилэтилсульфида (1.60 D), как и в винилметилом эфире, указывает на такую же по направлению поляризацию под действием *p, \pi*-сопряжения.

Температурная зависимость дипольных моментов алкилвинилсульфидов аналогична наблюдаемой для алкилвиниловых эфиров, с той лишь разницей, что диапазон изменения существенно меньше.⁸³ При заместителях нормального

строения температурная зависимость дипольных моментов алкилвинилсульфидов обусловлена изменением заселенности *s-цис*- и *гош*-конформаций, а при разветвленных радикалах — изменением заселенности колебательных уровней в *гош*-конформации, т.е. различной степенью отклонения группы SR от состояния равновесия с приближением к плоской форме.

Винилметилсульфид интенсивно изучался с помощью ИК-спектроскопии.^{3, 5, 124, 127–131} Детальное исследование активных в ИК-спектрах колебаний этой молекулы проведено в работах^{118, 124, 127}. Определены конформационно чувствительные полосы. Результаты этих работ находятся в согласии между собой, за исключением отнесения полосы при 1430 см^{-1} , которая, по мнению авторов более ранней работы¹¹⁸, соответствует деформационному колебанию винильной группы $\delta(\text{CH}_2=)$. В более поздних работах^{124, 127} эта полоса отнесена к неплоскому деформационному колебанию метильной группы, а колебанию $\delta(\text{CH}_2=)$ винильной группы приписаны полосы в области 1360–1390 см^{-1} .

Согласно данным^{124, 127, 128}, неплоские деформационные $\text{CH}_2=$ (860–880 см^{-1}) и валентные C–S (600–750 см^{-1}) колебания чувствительны к поворотной изомерии и представлены несколькими полосами, число и интенсивность которых меняется с изменением строения алкильного заместителя при атоме S. В соответствии с данными¹²⁴ полоса с частотой $\sim 860 \text{ см}^{-1}$ отнесена к плоскому *цис*-конформеру, а более высокочастотная полоса ($\sim 880 \text{ см}^{-1}$) — к *гош*-конформеру. Отмечалась¹³¹ тенденция к повышению частоты $\omega(\text{CH}_2=)$ ($\sim 860 \text{ см}^{-1}$) в спектрах замещенных винилсульфидов с увеличением электроноакцепторных свойств заместителя. Привлекая данные ИК-спектров виниловых эфиров,^{77–79} можно обоснованно связать эти изменения с ростом заселенности менее сопряженного неплоского ротамера вследствие смещения НЭП атома S к акцептору.

В работе¹²⁸ отмечено, что доминирующая в спектрах винилметилсульфида полоса при 678 см^{-1} [$\nu_s(\text{C}=\text{S})$] в спектрах алкилвинилсульфидов с заместителями нормального строения становится менее интенсивной и отсутствует в спектрах *втор*- и *трет*-алкилвинилсульфидов. Последние имеют только одну полосу при $\sim 730 \text{ см}^{-1}$, которая отнесена к колебаниям *гош*-ротамера.¹²⁸ Сравнение относительных интенсивностей полос в указанных областях показывает, что винилсульфиды конформационно неоднородны и с увеличением разветвленности алкильного радикала доля преобладающего стабильного *цис*-ротамера уменьшается. *трет*-Алкилвинилсульфиды существуют практически только в *гош*-конформации.

Полоса валентного колебания двойной связи имеет дублетную структуру с максимумами поглощения в области 1575–1585 см^{-1} (рис. 10).¹²⁹ По мере увеличения разветвленности алкильного радикала интенсивность низкочастотной компоненты падает, а высокочастотной возрастает. В спектре *трет*-бутилвинилсульфида низкочастотная полоса отсутствует. Аналогичная картина имеет место в ИК-спектрах виниловых эфиров.^{1, 77} Таким образом, ИК-спектры алкилвинилсульфидов хорошо отражают изменение соотношения конформеров в зависимости от строения заместителя.

На основании данных ИК-спектроскопии и квантово-механического описания поворотной изомерии найден потенциал вращения вокруг связи $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{S}$ в молекуле винилметилсульфида.¹²⁹ В его спектре дублетная полоса валентного колебания двойной связи имеет максимумы при 1577 и 1581 см^{-1} . С ростом температуры относительная интенсивность низкочастотной компоненты уменьшается, а высокочастотной — возрастает. Влияние разветвленности алкильного заместителя в ряду алкилвинилсульфидов, а также наличие зависимости относительных интенсивностей ее компонентов от температуры позволили отнести компоненты дублета к разным конформациям винилтиогруппы.¹²⁹ Вследствие независимости интенсивности валентного коле-

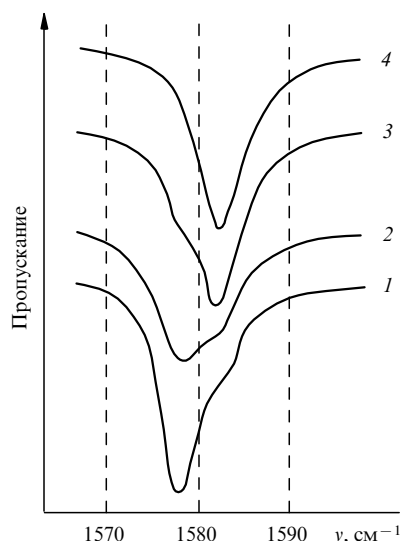


Рис. 10. Форма полосы валентного колебания двойной связи в ИК-спектрах соединений $\text{CH}_2=\text{CHSAIk}$.¹²⁹
 Alk = Me (1), Et (2), Prⁱ (3), Bu^t (4).

бания $\text{C}=\text{C}$ -связи, обусловленной резонансным влиянием заместителя, от индуктивного эффекта, а также вследствие равенства σ -констант в ряду заместителей AlkS,¹³⁰ величину экстинкции винилметилсульфида в *gauche*-конформации можно принять равной экстинкции *трет*-бутилвинилсульфида.

Проанализирована зависимость формы полосы $\nu(\text{C}=\text{C})$ от температуры. На основании зависимости величины $\ln(c_{\text{cis}}/c_{\text{gouche}})$, полученной с учетом температурной зависимости экстинкции *трет*-бутилвинилсульфида, от $1/T$ найдены следующие значения разности энтальпий и энтропий ротамеров: $\Delta H = 6.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S = -1.74 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Полученная разность энергий конформеров винилметилсульфида близка к найденным ранее (кДж $\cdot$ моль⁻¹): 9.63,¹³² 5.86,¹²⁴ 7.95,¹²³ 3.3–3.7,¹²² 7.9.¹³³

В соответствии с квантовой моделью конформационной изомерии подобраны параметры потенциальной кривой внутреннего вращения, для которой число и энергия всех стационарных состояний обеспечивают наблюдаемый температурный ход соотношения конформеров (рис. 11).¹²⁹ Стационарный энергетический спектр вращения молекулы находят¹²⁹ из решения уравнения Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2J} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + U(\varphi) \right] \phi(\varphi) = \epsilon \phi(\varphi)$$

с потенциалом $U(\varphi)$ в форме

$$U(\varphi) = U_n(\varphi) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 V_k (1 - \cos k\varphi),$$

где J — приведенный момент инерции молекулы, φ — угол вращения, $U_n(\varphi)$ — энергия стерического напряжения, V_k — характеристики барьера внутреннего вращения вокруг связи $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{S}$.

Как видно из рис. 11, молекула винилметилсульфида представляет собой ансамбль ротамеров четырех типов, соответствующих четырем типам стационарных состояний: плоским *цис*-состояниям (кривая 1); *gauche*-состояниям с углом поворота вокруг связи $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{S}$, равным $132 \pm 3^\circ$ (2); состояниям, расположенным выше *транс*-барьера (это «квази-*транс*»-состояния), которым соответствует внутримолекулярное движение большой амплитуды с положением равновесия в плоской *транс*-форме (3); состояниям свободного вращения (4). Полосы *gauche*- и «квази-*транс*»-состояний, по-види-

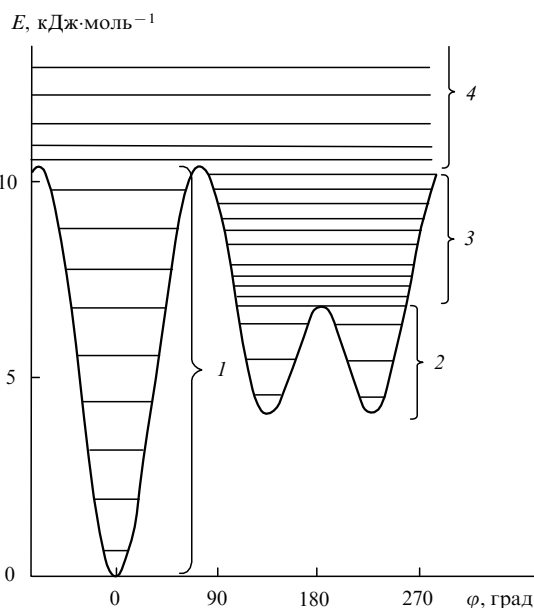


Рис. 11. Потенциал внутреннего вращения винилметилсульфида и положение стационарных энергетических уровней. Состояния: *цис* (1), *gauche* (2), «квази-*транс*» (3) и свободного вращения (4).¹²⁹

мому, несколько различаются по частоте, вследствие чего полоса при 1581 см^{-1} имеет ширину в среднем в 1.35 раза большую, чем полоса при 1571 см^{-1} . Для молекулы винилметилсульфида характерно наличие максимума на потенциальной кривой в плоской *s-транс*-конформации. Величина барьера, отделяющего *gauche*-формы друг от друга, равна $2.5-2.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.¹²⁹ В потенциальной яме *gauche*-конформера расположены два-три энергетических уровня. Разность энергий низших *gauche*- и *цис*-уровней ($3.8-4.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) существенно отличается от формальной разности энтальпий ротамеров, получаемой на основе статической модели поворотной изомерии ($6.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Барьер перехода между *цис*- и *gauche*-формами равен $9.8-10.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Получены¹²⁹ оптимальные параметры потенциала V_k , соответствующие минимуму критерия согласия F

$$F = \left\{ \frac{1}{K} \sum_{i=1}^2 \left[\ln \left(\frac{c_{\text{cis}}}{c_{\text{gouche}}} \right)_{\text{calc}} - \ln \left(\frac{c_{\text{cis}}}{c_{\text{gouche}}} \right)_{\text{exp}} \right]^2 \right\}^{1/2}.$$

Величина $V_1 = 2.7 \pm 0.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ означает, что в плоских *цис*- и *транс*-конформациях энергия взаимодействия НЭП атома серы с π -электронами двойной связи неодинакова. Взаимодействие в *цис*-форме эффективнее, чем в *транс*-форме. Средней оценкой энергии взаимодействия служит величина $V_2 = 7.9 \pm 0.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Неожиданной оказалась большая величина $V_3 = 6.3 \pm 0.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что, по-видимому, является следствием промежуточной (между sp^2 и sp^3) гибридизации валентных электронов атома серы.

Потенциальная функция для винилметилсульфида (рис. 11)¹²⁹ качественно подобна потенциальной функции винилтиола (см. рис. 5).⁴⁰ Барьеры перехода от *цис*- к *gauche*-конформеру практически одинаковы, тогда как барьер, разделяющий две *gauche*-формы, для винилметилсульфида ($2.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) значительно выше, чем для винилтиола ($0.14 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). В результате этого в потенциальной яме *gauche*-конформера винилметилсульфида расположено несколько (2–3) энергетических уровней.

Пространственное строение винилметилсульфида явилось предметом полуэмпирических и неэмпирических расчетов. Полуэмпирические расчеты использованы для анализа взаимосвязи между строением соединений серы и их различными экспериментальными характеристиками, такими как

электронные спектры поглощения, ФЭ-спектры, дипольные моменты. Анализ такого рода работ (см., например,⁴¹⁾ приводит к выводу, что учет взаимодействия НЭП атома серы с π -электронами кратной связи необходим для интерпретации практически всех опытных данных. В работе¹³⁴ выполнены расчеты винилметиловых и дивиниловых соединений кислорода и серы методом ППДП/2 в *sp*- и *spd*-приближениях с целью сравнения передачи электронных эффектов через гетероатом и сделан вывод, что эффективность передачи у атома серы выше вследствие *rp*–*dp*-взаимодействия. В расчете учитывались вакантные орбитали, хотя вопрос о необходимости включения их в базисный набор остается дискуссионным.^{135, 136} Для винилсульфидов переход от *sp*- к *spd*-приближению приводит к принципиальному изменению вывода относительно природы атома серы: в *sp*-базисе атом серы является π -донором, а в *spd*-базисе он становится π -акцептором.¹³⁴ Методом ППДП/2 в *sp*-приближении рассчитаны энергии *цис*- и *транс*-конформеров β -замещенных винилметилсульфидов ($\text{XCH}=\text{CHSMe}$, $\text{X}=\text{Me}$, OMe , SMe)¹³⁷ с фиксированной геометрии.¹²¹ Показано, что *цис*-ротамер является энергетически более выгодным. Разности энергий конформеров составляют 2,8, –3,6 и 2,4 кДж·моль^{–1} для $\text{X}=\text{Me}$, OMe , SMe . Соответствующие разности энтальпий, полученные из констант равновесия, равны 1,9, 9,9 и 2,8 кДж·моль^{–1}.¹³⁷ Методом ППДП/2 проведен анализ взаимодействий в молекулах $\text{XCH}=\text{CHX}$ ($\text{X}=\text{OMe}$, SMe).¹³⁸ *транс*-Конформер для таких систем оказался более выгодным, чем *цис*. Вычисленная разность энергий конформеров равна 20,4 кДж·моль^{–1} для $\text{X}=\text{SMe}$ и 1,7 кДж·моль^{–1} для $\text{X}=\text{OMe}$.

Значительные успехи достигнуты при анализе конформационных переходов в α,β -ненасыщенных сульфидах с помощью неэмпирических расчетов. Эффективность этих расчетов находится в зависимости от используемого приближения, от вида и набора базисных функций. Неэмпирические расчеты применяются для анализа роли *nd*-АО атома S в образовании химических связей, где сера находится в различных валентных состояниях. В работе¹³⁵ сделан вывод, что значимое в количественном отношении заселение *3d*-АО наблюдается лишь у соединений с повышенным координационным числом серы. По заключению авторов,¹³⁵ в неэмпирических расчетах всегда должны учитываться *3d*-АО в качестве поляризационных поправок, а в соединениях с повышенной валентностью атома S они могут, вероятно, играть роль реальных орбиталей. При решении конформационной задачи для правильного описания геометрии волновой функции в базис также необходимо включать *3d*-АО атома серы.

Потенциальные функции внутреннего вращения вокруг связи $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{—S}$ винилсульфидов были получены с помощью неэмпирических расчетов.^{47, 48, 92, 123, 139} Показано, что значение потенциала внутреннего вращения винилметилсульфида сильно зависит от используемого базиса (рис. 12).^{47, 48} Найдено, что *цис*-конформация является наиболее стабильной во всех используемых базисах, тогда как второй конформацией может быть либо *транс* (СТО-3 ГФ), либо *гош* с различными значениями торсионного угла CСSC (3-21 ГФ, 44-31 ГФ). Потенциал, полученный методом ММ аналогичен рассчитанному с использованием базиса 44-31 ГФ.⁴⁸ Долгое время предпочтительность *цис*-конформера винилметилсульфида и винилметилового эфира рассматривалась как экспериментальный факт. Позже в теоретических работах^{95, 140, 141} было высказано предположение, что это — следствие взаимодействия σ -орбиталей двух метильных атомов водорода с π -орбиталями этиленовой связи. На кривой потенциальной энергии винилметилсульфида (рис. 12) в области *транс*-конформации имеется небольшой максимум, отделяющий одну от другой две *гош*-формы.⁴⁷ Величина

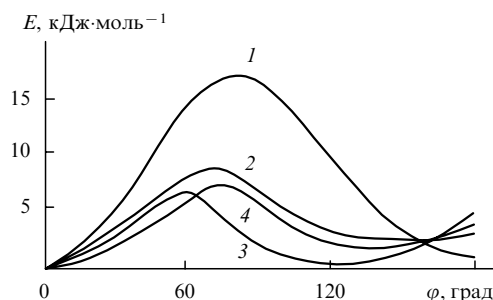


Рис. 12. Потенциальные функции внутреннего вращения вокруг связи $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{—S}$ винилметилсульфида.⁴⁸ Метод расчета: 1 — СТО-3 ГФ, 2 — 44-31 ГФ, 3 — 3-21 ГФ, 4 — ММ.

этого барьера равна 0,84 кДж·моль^{–1}, что недостаточно для существования стационарного состояния *гош*-типа.

Вычисленная разность энергий конформеров винилметилсульфида, составляющая 2,9 (44-31 ГФ),⁴⁷ 0,8 (3-21 ГФ)⁴⁸ и 0,8 кДж·моль^{–1} (ММ)⁴⁸, заметно ниже экспериментальных значений, полученных из ИК-спектров (4,9 и 6,7 кДж·моль^{–1}).^{124, 129} Более высокое значение (9,6 кДж·моль^{–1}) получено из температурной зависимости ФЭ-спектров винилметилсульфида.¹³² Метод электронографии^{42, 121} дает разность энергий, близкую к нулю.

5. Алленилтиол и алленилсульфиды

Проведены неэмпирические расчеты алленилтиола и алленилметилсульфида.⁴⁷ При расчете алленилтиола в базисе СТО-3 ГФ⁴⁷ найдены две стабильные формы — *цис* и *транс*. Потенциальные кривые внутреннего вращения вокруг связи $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{—S}$ алленилтиола и винилтиола подобны. Разность энергий конформеров этих молекул практически одинакова и равна ~4,6 кДж·моль^{–1} (см.⁴⁷).

Для алленилметилсульфида и винилметилсульфида результаты расчетов в базисах СТО-3 ГФ и 44-31 ГФ являются подобными.⁴⁷ Оба расчета предсказывают большую стабильность *цис*-конформации алленилметилсульфида. Второй конформацией, согласно расчету в базисе СТО-3 ГФ, является *транс*, а в базисе 44-31 ГФ — *гош*-конформация (рис. 13). Потенциальная кривая внутреннего вращения для алленилметилсульфида более пологая (44-31 ГФ, рис. 13), чем для винилметилсульфида (44-31 ГФ, рис. 12), и максимум энергии находится при значении диэдрального угла 65–70°. Барьер вращения для алленилметилсульфида составляет 5,5 кДж·моль^{–1}, что на 3,3 кДж·моль^{–1} меньше, чем для винилметилсульфида (8,8 кДж·моль^{–1}). В базисе СТО-3 ГФ⁴⁷ соответствующий барьер для алленилметилсульфида равен 12,6 кДж·моль^{–1} и для винилметилсульфида — 16,4 кДж·моль^{–1}.

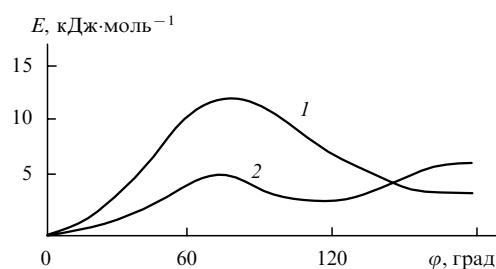


Рис. 13. Потенциальные функции внутреннего вращения алленилметилсульфида.⁴⁷ Метод расчета: 1 — СТО-3 ГФ, 2 — 44-31 ГФ.

Минимум энергии на потенциальной кривой алленилметилсульфида соответствует торсионному углу $\sim 120^\circ$. В области *транс*-конформации небольшой барьер в $4.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ разделяет две *гош*-формы. Разность энергий *цис*- и *транс*-конформеров алленилметилсульфида больше, чем винилметилсульфида (4.6 и $1.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в СТО-3 ГФ базисе и 7.5 и $3.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в 44-31 ГФ базисе соответственно).⁴⁷ Это, по-видимому, является следствием различия в пространственном взаимодействии между Me-группой и β -водородом, которое в винилметилсульфиде носит характер отталкивания, тогда как в алленилметилсульфиде оно отсутствует.

Для алленилметилсульфида неэмпирическими расчетами⁴⁷ предсказываются два стабильных конформера. Данные ФЭ-спектроскопии и полуэмпирических квантово-химических расчетов указывают на существование молекулы алленилметилсульфида в виде двух плоских конформеров — *цис* и *транс*.¹⁰⁶ В то же время электронографическое исследование¹⁰² алленилметилсульфида приводит к выводу о наличии одной плоской *цис*-конформации. Об этом же свидетельствуют результаты исследования алкилалленилсульфидов методом ЯМР ^1H .¹⁰³

6. Винилметилселенид и винилметилтеллурид

Анализ колебательных спектров винилметилселенида и винилметилтеллурида позволяет предположить наличие у них поворотных изомеров, оценить величины торсионных углов между плоскостями CXС и ХСС ($X = \text{Se}, \text{Te}$), а также судить о характере взаимодействия гетероатома с двойной связью. В работах^{142–144} на основе расчета нормальных колебаний предложено отнесение полос в спектрах (ИК и КР) винилметилселенида и винилметилтеллурида. Отправной точкой для обсуждения спектров изучаемых молекул явился расчет нормальных колебаний молекул винилметилсульфида и его дейтероизотопов. Силловые поля винильной и метильной групп для этих молекул взаимопереносимы, что свидетельствует об их сходном электронном строении. Частоты колебаний связи $\text{C}-\text{X}$ значительно отличаются, что, по всей вероятности, обусловлено различием в массах гетероатомов, геометрии и силовых постоянных групп $\text{C}-\text{S}-\text{C}$, $\text{C}-\text{Se}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{Te}-\text{C}$. Для молекул винилметилхалькогенидов отмечено нарушение локальной симметрии C_3 метильных групп.^{127, 142, 143}

Анализ ИК-спектров жидкостей и растворов в интервале температур $193-353 \text{ K}$ позволил предположить, что винилметилселенид^{142, 145, 146} и винилметилтеллурид^{143, 147, 148} имеют поворотные изомеры. Проведено сопоставление экспериментальных и вычисленных частот нормальных колебаний для разных значений торсионного угла CXCC.^{142, 143} Чувствительными к изменению торсионного угла являются деформационные колебания $\delta(\text{ХСС})$ и $\delta(\text{CXС})$. Поворотные изомеры особенно четко должны проявляться в области валентных колебаний $\nu(\text{CXС})$. К сожалению, в случае винилметилселенида авторы работы¹⁴² были лишены возможности проанализировать изменения частот в этой области, вследствие перекрывания полос валентных (CSeC) и неплоского деформационного ($\text{Se}-\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{H}$) колебаний.

Согласно данным расчета винилметилтеллурида, в области $500-600 \text{ см}^{-1}$ должны проявляться полосы неплоского деформационного колебания винильной группы, а также симметричное и антисимметричное валентные колебания $\text{C}-\text{Te}$. В ИК-спектрах (при 519 см^{-1}) и спектрах КР (при 530 см^{-1}) жидкого винилметилтеллурида при 298 K наблюдается только одна полоса, в то время как в ИК-спектре¹⁴³ раствора винилметилтеллурида в CS_2 при 193 K эта полоса имеет три компонента при 512 , 521 и 527 см^{-1} . Полоса валентного колебания двойной связи имеет дублетную структуру с максимумами поглощения при 1582 и 1585 см^{-1} в винилметилселениде и при 1572 и 1577 см^{-1} в винилметил-

теллуриде (в растворе гептана). Изменение относительных интенсивностей компонентов дублета от температуры аналогично таковому для винилметилсульфида.¹²⁹ С повышением температуры интенсивность низкочастотной полосы снижается, а высокочастотной — возрастает. Очевидно, что дублетность полосы $\nu(\text{C}=\text{C})$ винилметилселенида и -теллурида вызвана наличием в растворе нескольких ротамеров.

В работе¹⁴⁷ вычислены разности энтальпий и энтропий ротамеров винилметилтеллурида: $\Delta H = 4.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S = -11.1 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Величины ΔH отражают ожидаемое снижение барьера вращения вокруг связи $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{X}$ при переходе от атома серы к теллуру. Высокочастотная компонента дублета в спектре винилметилселенида и -теллурида, как и в случае винилметилсульфида, относится к нескольким ротамерам с большой амплитудой торсионных колебаний или надбарьерным свободным вращением. Значительная величина ΔS указывает на наличие большого числа стационарных энергетических уровней, отвечающих высокочастотной полосе поглощения.

Приведенные данные свидетельствуют о подобии конформационного строения винилметилхалькогенидов. Логично предположить, что низкочастотная компонента дублета в спектрах винилметилселенида и -теллурида, как и в случае соответствующего сульфида, принадлежит плоской *s-цис*-форме. Это подтверждается сравнением полуширины высокочастотных составляющих дублета.^{129, 142, 147} Полуширина низкочастотных составляющих практически одинакова для всех рассматриваемых халькогенидов, тогда как полуширина высокочастотных составляющих дублета различна: 5.5 см^{-1} для винилметилтеллурида, 8.0 см^{-1} для винилметилселенида и 10.2 см^{-1} для винилметилсульфида. Очевидно, высокочастотная компонента дублета винилметилтеллурида относится к стационарным состояниям преимущественно одного типа. По-видимому, вклад *p*, π -взаимодействия, стабилизирующего плоские конформации, в молекуле винилметилтеллурида меньше, а барьер, разделяющий две *гош*-формы, выше, чем в винилметилсульфиде.

Для решения вопроса о возможности проявления *p*, π -взаимодействия в молекулах винилметилтеллурида и -сульфида был проведен расчет конформационной энергии, как суммы энергий взаимодействия атомов, разделенных более чем двумя связями,¹⁴⁷ и энергии напряжения валентных углов.^{149–151} Зависимость конформационной энергии от угла вращения вокруг связей $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{Te}$ и $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{S}$ приведена на рис. 14, из которого видно, что в *s-цис*-форме молекулы винилметилтеллурида практически отсутствует пространственное напряжение. Разность энергий напряжения плоских *цис*- и *транс*-форм составляет $0.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для теллурида и $4.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для сульфида. Плоская *s-цис*-форма в молекуле винилметилтеллурида стабилизирована за счет

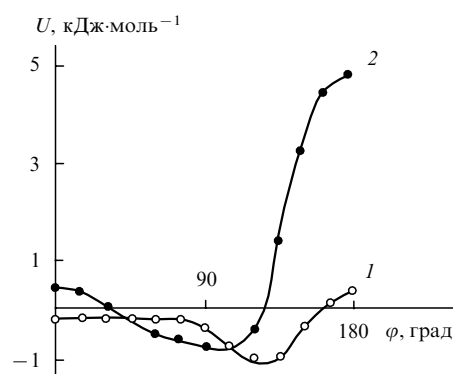


Рис. 14. Зависимость энергии пространственного напряжения в молекулах винилметилтеллурида (1) и винилметилсульфида (2) от угла внутреннего вращения.¹⁴⁷ В плоской *s-транс*-форме $\phi = 0$.

электронных взаимодействий того же типа, что и в случае винилметилсульфида, т.е. за счет π, π -взаимодействия. Энергия этого взаимодействия составляет $5.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что в 2 раза меньше энергии такого взаимодействия в винилметилсульфиде ($10.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Таким образом, исследования поворотной изомерии винилхалькогенидов выявили неожиданные и во многих отношениях примечательные особенности их молекулярного и электронного строения. Алкилвинилхалькогениды имеют два качественно различных типа стабильных конформеров. Один характеризуется определенной величиной торсионного угла и небольшими отклонениями от глобального минимума потенциальной энергии. Другому типу отвечает относительное движение фрагментов молекулы с большой амплитудой при потенциальной яме с широким уплощенным дном. Это движение может охватывать не один, а несколько минимумов на кривой потенциальной энергии внутреннего вращения.

III. Поворотная изомерия дивинилхалькогенидов

Наличие в дивинилхалькогенидах двух ненасыщенных фрагментов в непосредственной близости от гетероатома ставит перед исследователями новые вопросы — о конкуренции при взаимодействии π -электронов двойных связей и НЭП, о возможности «сквозного» сопряжения π -систем винильных групп и о сопоставимости барьеров внутреннего вращения алкилвиниловых и дивиниловых соединений. Наиболее полную информацию о поворотной изомерии дивинилхалькогенидов содержит потенциальная поверхность, построенная как функция углов поворота относительно связей $C_{sp^2}-X$. В случае дивинилхалькогенидов поверхность потенциальной энергии внутреннего вращения необходимо рассматривать не просто как источник информации о поворотной изомерии, а как средство для поиска стационарных состояний, отвечающих изменению внутренних молекулярных координат.

Для определения числа и природы поворотных изомеров дивинилхалькогенидов авторы работы⁵ использовали метод построения и анализа карт потенциальной энергии. Наиболее существенную компоненту потенциальной энергии — энергию стерического напряжения — рассчитывали методом ММ (табл. 2).⁵

Таблица 2. Энергия стерических напряжений U_n в различных конформациях молекул $CH_2=CHXCH=CH_2$ ($X = O, S, Se, Te$).⁵

Конформация	$U_n, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$			
	O	S	Se	Te
A (транс–транс)	3.8	2.5	2.0	1.8
B (цис–транс, плоская)	14.5	12.9	8.4	5.1
C (цис–транс, отклонение на 15°)	11.3	9.0	5.5	3.2
D (цис–цис, плоская)	52.7	53.5	41.4	31.8
E (цис–цис, отклонение на 38°)	9.4	5.3	2.7	1.0
F (цис–цис, отклонение на 45°)	7.6	3.2	1.3	0.3

1. Дивиниловый эфир

Исследование молекулярной структуры простого дивинилового эфира методом дифракции электронов привело к выводу, что плоскости двойных связей повернуты примерно на 20° относительно плоскости симметричной транс–транс-конформации.¹⁵² Однако при анализе результатов МВ-спектроскопии для дивинилового эфира^{153–155} иденти-

фицирован неплоский цис–транс-конформер. Предполагается, что нарушение плоской структуры обусловлено сильным отталкиванием между атомами водорода в α - и β -положениях транс- и цис-винильных групп соответственно. Особенностью цис–транс-конформации является наличие туннельного перехода через незначительный по высоте потенциальный барьер, что проявляется в расщеплении линий вращательных переходов.¹⁵⁴ Учет туннельного расщепления вращательных переходов позволил повысить точность расчета частот МВ-спектра цис–транс-конформера простого дивинилового эфира.¹⁵⁵

При изучении колебательных спектров газообразного и жидкого дивинилового эфира получены доказательства предпочтительности плоской цис–транс-конформации с симметрией C_s , при этом не исключалась возможность существования второй менее устойчивой конформации, не имеющей элементов симметрии (C_1).¹⁵⁶ Согласно данным¹⁵⁷, дивиниловый эфир существует как равновесная смесь двух конформеров с разностью энергии, равной $2.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Анализ относительных интенсивностей в ИК- и КР-спектрах и поляризации линий в спектрах КР приводит к выводу, что наиболее стабильным является плоский транс–транс-конформер, второй же конформер не содержит элементов симметрии.¹⁵⁷ Проведено¹⁵⁸ исследование контуров полос валентных колебаний фрагмента СОС в ИК-спектре газообразного дивинилового эфира на основе теоретического моделирования профиля этих полос в различных конформерах. Показано, что при 300 К дивиниловый эфир содержит 80% цис–транс-конформера с торсионными углами 13° и 145° и 20% транс–транс-конформера.

С целью изучения поворотной изомерии дивинилового эфира проведены неэмпирические расчеты.^{157–160} Предсказаны¹⁵⁷ две стабильные конформации: первый энергетический минимум соответствует транс–транс-форме, а второй принадлежит неплоской конформации с торсионными углами 135° и 20° . В работе¹⁵⁹ построена карта потенциальной энергии дивинилового эфира и предсказаны три стабильные конформации, отвечающие минимумам потенциальной энергии 0, 11.4 и $10.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (рис. 15): это неплоская цис–транс-конформация (торсионные углы 147.4° и -17.4° ; C_1), плоская транс–транс- (180° и 180° ; C_{2v}) и близкая к плоской цис–цис-конформация (31.5° и 31.5° ; C_2). Геометрия конформеров оптимизировалась¹⁵⁹ в базе

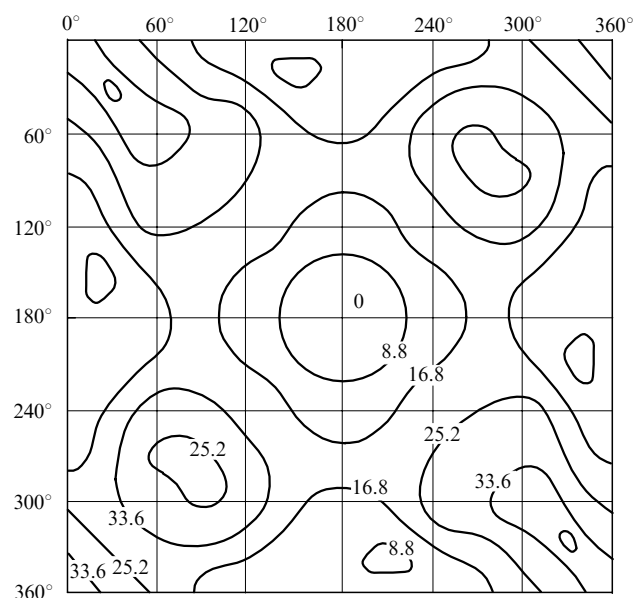


Рис. 15. Карта потенциальной поверхности внутреннего вращения дивинилового эфира.¹⁵⁹

СТО-3 ГФ, а относительные энергии в базисе 4-31 ГФ. В работе¹⁵⁸ геометрия *цис-цис*-, *транс-транс*- и *цис-транс*-конформеров дивинилового эфира получена градиентным методом в базисе 4-21 ГФ. Относительные значения разности энергий конформеров (0, 6.6 и 4.5 кДж·моль⁻¹ соответственно) отличаются от величин, полученных в работе¹⁵⁹. При расчете дивинилового эфира в базисе 6-31 ГФ** найдены два стабильных конформера¹⁶⁰ — это энергетически более выгодный, близкий к плоскому *цис-транс*, и плоский *транс-транс*, разность энергий между которыми равна 1.5 кДж·моль⁻¹.

Карта пространственного напряжения дивинилового эфира, полученная методом ММ, представлена на рис. 16.³ Энергия стерического напряжения вычислена при изменении φ_1 и φ_2 с шагом 15° от 0° до 360° (для φ_1) и от 0° до φ_1 (для φ_2) (φ_1 и φ_2 — углы поворота одной и второй винильных групп от плоской *цис-цис*-структуры соответственно). Минимальное стерическое напряжение (–5.65 кДж·моль⁻¹) присуще неплюской форме, которая получается из *транс-транс*-конформации поворотом двух винильных групп в противоположные стороны на угол ~75° (рис. 16). Энергии стерического напряжения других конформаций представлены в табл. 2.

Потенциальная энергия в различных конформациях дивинилового эфира рассчитывалась путем суммирования энергий стерического напряжения и энергий *р,π*-взаимодействия. Для дивинилового эфира в качестве энергии *р,π*-взаимодействия использованы величины, полученные из неэмпирического расчета винилметилового эфира.⁹⁴ Анализ карты потенциальной энергии дивинилового эфира (рис. 17) показывает, что существуют три неидентичные конформации, отвечающие минимумам потенциальной энергии: две неплюские квазивыврожденные *транс-транс*-формы с отклонением винильных групп от плоскости СОС с углами $\varphi_1 = 130^\circ$, $\varphi_2 = 130^\circ$ и $\varphi_1 = 130^\circ$, $\varphi_2 = -130^\circ$ (энергия –26.1 кДж·моль⁻¹) и неплюская *цис-транс*-форма с углом поворота одной винильной группы приблизительно на 10°, а другой — на ~50° (энергия –28.0 кДж·моль⁻¹), разделенные барьером с энергией –20.9 кДж·моль⁻¹. На потенциальной карте (рис. 17) не учтены эффекты, связанные с конкуренцией за взаимодействие π -электронов двойных связей и НЭП атома кислорода, и «сквозное» сопряжение.

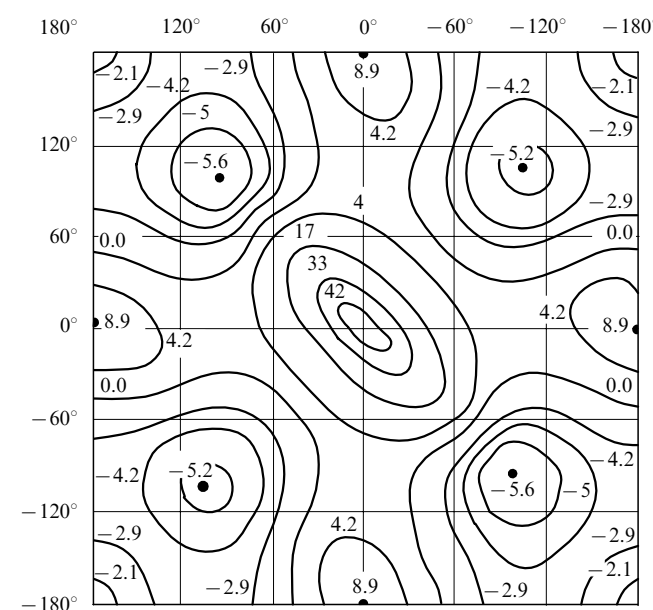


Рис. 16. Карта энергии пространственного затруднения молекулы дивинилового эфира.³

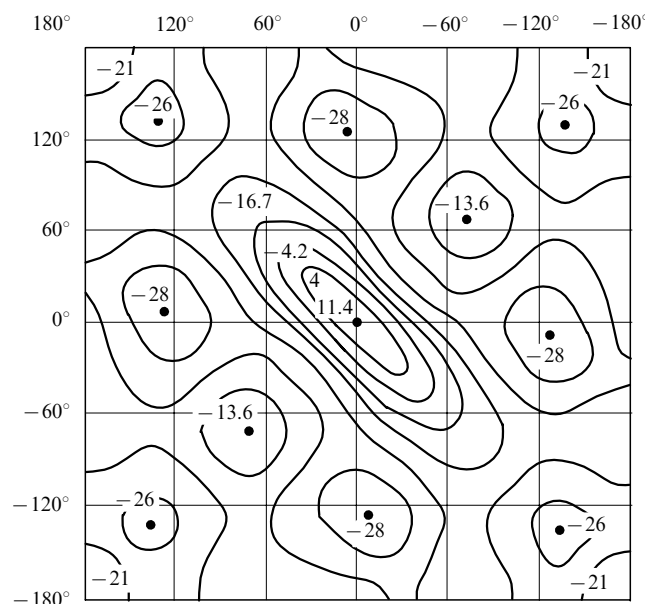


Рис. 17. Карта потенциальной энергии молекулы дивинилового эфира.³

2. Дивинилсульфид

Молекулярная структура дивинилсульфида изучалась методом газовой электронографии.¹⁶¹ Для газообразного дивинилсульфида при комнатной температуре найден только один *цис-транс*-конформер, не имеющий элементов симметрии, с торсионными углами CSCC 32° и –148°. Близкие значения торсионных углов получены методом ММ (38° и 124°)⁴⁸ и неэмпирическим расчетом в базисе 3-21 ГФ (18° и 116°).⁴⁸ Основные структурные параметры молекулы: С–S 1.758 Å, С=С 1.342 Å, CSC 101.8°, SCC 123.7°.¹⁶¹ Большие погрешности, полученные при определении некоторых структурных параметров дивинилсульфида электронографическим методом, являются, возможно, следствием внутримолекулярного движения с большой амплитудой. Поэтому нельзя исключать наличие второго (минорного) конформера.

Поворотная изомерия дивинилсульфида изучалась также с помощью колебательной спектроскопии.^{162–164} Анализ зависимости интенсивностей конформационно чувствительных полос газообразного, жидкого и кристаллического дивинилсульфида от температуры показывает наличие двух конформеров.¹⁶³ В жидкости и растворах существует динамическое равновесие между *цис-транс*- и *транс-транс*-конформацией, а в кристаллическом состоянии реализуется только плоская *транс-транс*-конформация.¹⁶³ Разность энтальпий конформеров близка к нулю. В работе¹⁶⁰ получены теоретические колебательные спектры стабильных конформеров дивинилсульфида в базисе 6-31 ГФ**. Согласно расчетам, энергетически более выгодным является неплюской *транс-транс*-конформер, вторым является *цис-транс*-конформер, в котором винильные группы отклонены от плоскости CSC на ~20°; разность энергий между ними составляет 0.71 кДж·моль⁻¹. Рассчитаны заселенности отдельных конформеров при 300 К: 57% *транс-транс*-формы и 43% *цис-транс*-формы (табл. 3).

Потенциальные кривые внутреннего вращения вокруг связи $C_{sp^2}-S$ для дивинилсульфида получены при фиксированной *s-транс*-конформации одной винильной группы в базисах СТО-3 ГФ, 3-21 ГФ и методом ММ (рис. 18).⁴⁸ Эти потенциальные функции существенно отличаются от кривых для винилтиола (см. рис. 4)⁴⁸ и винилметилсульфида (см. рис. 12).⁴⁸ Согласно расчету в базисе СТО-3 ГФ, наиболее стабильной является *транс-транс*-конформация. Две

Таблица 3. Рассчитанная разность энергий и заселенность конформеров дивинилхалькогенидов.¹⁶⁰

Соединение	ΔE , кДж · моль ⁻¹	Статисти- ческий вес	Заселенность при 300 К	
			расчет	эксперимент
(CH ₂ CH) ₂ O				
<i>транс-транс</i>	+ 1.46	1	22	20 ^a
<i>цис-транс</i>	0.0	2	78	80
(CH ₂ =CH) ₂ S				
<i>транс-транс</i>	0.0	2	57	50 ^b
<i>цис-транс</i>	+ 0.71	2	43	50
(CH ₂ =CH) ₂ Se				
<i>транс-транс</i>	0.0	2	60	
<i>цис-транс</i>	+ 0.1	2	40	
(CH ₂ =CH) ₂ Te				
<i>транс-транс</i>	0.0	2	71	
<i>цис-транс</i>	+ 2.26	2	29	

^a Данные работы ¹⁵⁸; ^b данные работы ¹⁵⁵.

стабильные конформации, очень близкие по энергии, получены в базисе 3-21 ГФ и методом ММ: *цис–транс* (0° и 120°; симметрия C_s) и *цис–цис* (120° и 120°; симметрия C₂).⁴⁸ Разности энергий конформеров, вычисленные различными методами, значительно различаются: 5.0 (3-21 ГФ) и 1.3 кДж · моль⁻¹ (ММ). Авторы работы⁴⁸ считают, что результаты, полученные методом ММ, являются более надежными, так как дипольный момент (1.48 D), рассчитанный этим методом, лучше согласуется с экспериментальным значением 1.07–1.2 D, чем дипольный момент, рассчитанный в базисе 3-21 ГФ (1.9 D).

Конформационная энергия молекулы дивинилсульфида рассчитана^{5, 140} как сумма вкладов *p*,*π*-взаимодействия, стабилизирующего плоское расположение каждого из фрагментов C–S–C=C, и стерического напряжения (см. табл. 2). Минимальное пространственное затруднение присуще неплюской *транс–транс*-форме с отклонением винильных групп от плоскости CSC в противоположные стороны на угол ~80°. Плоская *цис–цис*-форма имеет энергию напряжения 53.5 кДж · моль⁻¹ (см. табл. 2). Поворот вокруг связей C–S в противоположных направлениях менее чем на 30° приводит к конформации, где стерическое напряжение сменяется стабилизацией за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия.

Количественная оценка энергии *p*,*π*-взаимодействия в дивинилсульфиде определена¹⁴⁰ из известной потенциальной кривой внутреннего вращения молекулы винилметилсульфида.¹²⁹ При расчете карты потенциальной энергии¹⁴⁰ в

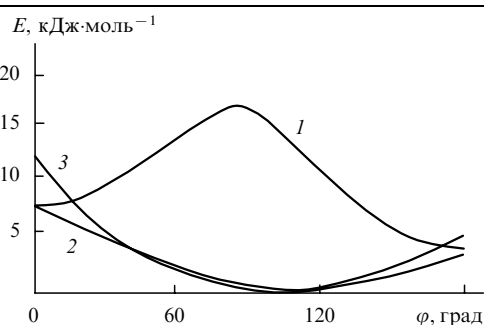


Рис. 18. Потенциальные функции внутреннего вращения дивинилсульфида ($\varphi_2 = 180^\circ$).⁴⁸ Метод расчета: 1 — STO-3 ГФ, 2 — 3-21 ГФ, 3 — ММ.

молекуле дивинилсульфида использована часть потенциала внутреннего вращения винилметилсульфида:

$$V(\varphi) = V_1 \frac{1 - \cos \varphi}{2} + V_2 \frac{1 - \cos 2\varphi}{2} + V_3 \frac{1 - \cos 3\varphi}{2},$$

где φ — торсионный угол поворота вокруг связи C_{sp²}–S в винилметилсульфиде; V_1 — барьер первого порядка, связанный с *цис*-предпочтительностью; V_2 — барьер второго порядка, численно равный половине энергии *p*,*π*-взаимодействия; V_3 — барьер третьего порядка, обусловленный промежуточной (между *sp*³ и *sp*²) гибридизацией НЭП атома серы. Так как *цис*-предпочтительность в молекуле дивинилсульфида не может иметь места, то энергия *p*,*π*-взаимодействия описывается уравнением

$$V(\varphi_1, \varphi_2) = V_2 \left(\frac{1 - \cos 2\varphi_1}{2} + \frac{1 - \cos 2\varphi_2}{2} \right) + V_3 \left(\frac{1 - \cos 3\varphi_1}{2} + \frac{1 - \cos 3\varphi_2}{2} \right),$$

где $V_2 = 7.9 \pm 0.8$, $V_3 = 6.3 \pm 0.4$ кДж · моль⁻¹.

Карта потенциальной энергии молекулы дивинилсульфида приведена на рис. 19. Плоская *транс–транс*-форма соответствует не минимуму, а локальному максимуму потенциальной энергии. Две более выгодные квазивыврожденные формы имеют практически одинаковую энергию и отвечают торсионным углам $\varphi_1 = 137^\circ$, $\varphi_2 = 137^\circ$ (*транс–транс*-конформер **A**) и $\varphi_1 = 137^\circ$, $\varphi_2 = -137^\circ$ (*транс–транс*-конформер **B**). Локальный минимум энергии имеет место также при $\varphi_1 = 125^\circ$, $\varphi_2 \sim 0^\circ$ (*цис–транс*-конформер **C**). Последний конформер на 0.84 кДж · моль⁻¹ менее выгоден, чем два первых.

Для получения полной картины поворотной изомерии необходим учет возбужденных состояний в молекуле дивинилсульфида. В диапазоне энергий возбуждений до 8 кДж · моль⁻¹ реализуются состояния, в которых торсионные углы φ_1 и φ_2 изменяются в пределах от -90° до $+90^\circ$ относительно *транс–транс*-конформации.¹⁴⁰ Стационарное состояние **D** охватывает одновременно потенциальные ямы *транс–транс*-конформеров **A** и **B**. При этом имеет место внутримолекулярное движение с большой амплитудой и

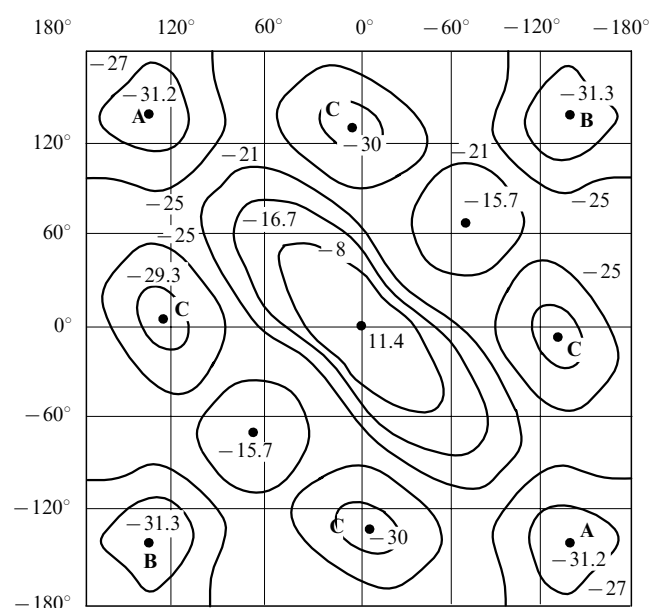


Рис. 19. Карта потенциальной энергии молекулы дивинилсульфида.¹⁴⁰

заселение надбарьерных состояний. В указанном диапазоне энергий возбуждения, наряду со стационарными состояниями **D** (рис. 20, *a*) реализуются локализованные вблизи минимума потенциальной энергии возбужденные состояния *цис*–*транс*-конформера **C**.

При энергии возбуждения выше $8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ стационарное состояние включает в себя конформации, которым за некоторым исключением присущи практически любые значения торсионных углов φ_1 и φ_2 , (стационарные состояния типа **E**, рис. 20, *b*).¹⁴⁰ Для всех типов стационарных состояний, кроме состояния **C**, характерна полная эквивалентность кратных связей, в то время как в *цис*–*транс*-конформере они различны, так как одна из этиленовых групп практически не участвует в *p*,*π*-взаимодействии.

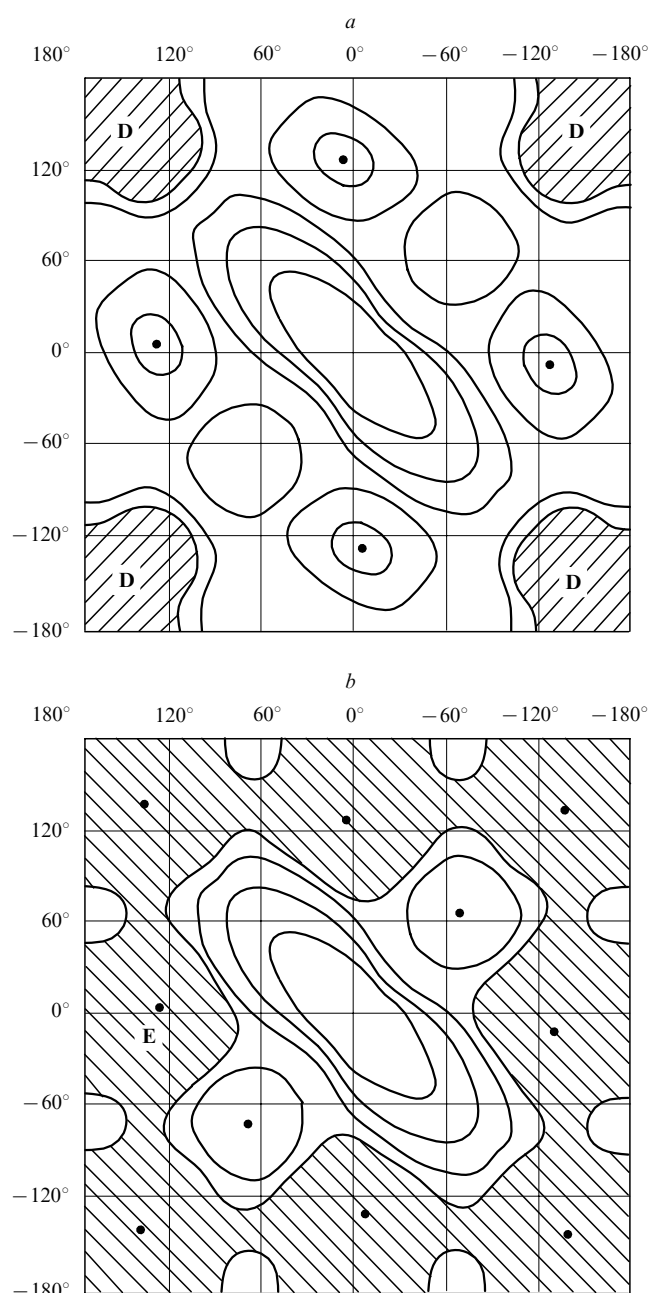


Рис. 20. Стационарные состояния внутреннего вращения¹⁴⁰ в молекуле дивинилсульфида: *a* — тип **D** с энергией до $8.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, *b* — тип **E** с энергией выше $8.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Таким образом, в работе¹⁴⁰ осуществлен перенос (с некоторыми корректировками) потенциала внутреннего вращения вокруг связи $\text{C}_{sp^2}\text{—S}$ для винилметилсульфида на вращение вокруг аналогичных связей в молекуле дивинилсульфида. Охарактеризовано пять типов стационарных состояний (**A**–**E**), из которых два типа не имеют аналогов среди стабильных конформеров в классическом понимании.

3. Дивинилселенид и дивинилтеллурид

В данном разделе приводятся имеющиеся в литературе сведения о структуре дивинилселенида и дивинилтеллурида.^{4, 5, 144, 160, 165} В работе¹⁶⁰ для этих молекул получены теоретические колебательные спектры, анализ которых показал наличие двух стабильных неплоских *транс*–*транс*- и *цис*–*транс*-конформаций. Разность энергий конформеров и их заселенность при 300 К представлены в табл. 3. При увеличении массы халькогена доля более стабильного *транс*–*транс*-конформера увеличивается. Для дивинилселенида и дивинилтеллурида энергетически выгодным является *транс*–*транс*-конформер. Недавно¹⁶⁰ получены ИК-спектры дивинилтеллурида в газовой, жидкой и твердой фазах, а также при низких температурах в различных матрицах (аргон, азот, ксенон, криптон) и найдены конформационно чувствительные полосы.¹⁶⁰

Интересно сравнить геометрические параметры конформеров дивинилхалькогенидов.¹⁶⁰ С увеличением массы халькогена длина связи C—X увеличивается, а величина угла C—X—C уменьшается, причем в *транс*–*транс*-конформере угол C—X—C несколько меньше, чем в *цис*–*транс*.

Для дивинилселенида и дивинилтеллурида получены карты потенциальной энергии, построенные как функции углов поворота относительно связей $\text{C}_{sp^2}\text{—X}$ ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$).⁵ Энергия стерического напряжения, вычисленная при изменении углов φ_1 и φ_2 с шагом 15° (φ_1 от 0° до 360° и φ_2 от 0° до φ_1) для различных конформаций представлена в табл. 2.

Энергия стерического напряжения уменьшается в ряду $\text{O} > \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$ во всех конформациях дивинилхалькогенидов. Из двух типов структурных параметров — длин связей и валентных углов, — противоположным образом влияющих на пространственное затруднение, основную роль играет увеличение длин связей C—X . Для всех дивинилхалькогенидов наибольшее стерическое напряжение имеет место в плоской *цис*–*цис*-конформации **D** (табл. 2), а наименьшее в *транс*–*транс*-форме **A**. Энергия стерического напряжения в неплоской *цис*–*цис*-конформации **F** для дивинилсульфида, дивинилселенида и дивинилтеллурида ниже или близка к таковой для *транс*–*транс*-конформера **A** и только для дивинилового эфира превышает ее в 2 раза (табл. 2). Эта конформация получается из плоской *цис*–*цис*-формы путем поворота винильных групп в противоположные стороны на угол 45° .

Таким образом, карты потенциальной энергии дивинилхалькогенидов дают исчерпывающее представление о пространственном строении. Возможен перенос (с некоторыми корректировками) потенциала внутреннего вращения вокруг связи $\text{C}_{sp^2}\text{—X}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) алкилвинилхалькогенидов на вращение вокруг аналогичных связей соответствующих дивинилхалькогенидов. Последние существуют в виде трех неплоских стабильных конформеров: двух квазивырожденных *транс*–*транс* и одного *цис*–*транс*. Полная картина поворотной изомерии дивинилхалькогенидов включает не только основные, но и возбужденные колебательные состояния, для которых характерно внутримолекулярное движение фрагментов молекулы с большой амплитудой, охватывающее не один, а несколько локальных минимумов на карте потенциальной энергии.

IV. Электронное строение винил- и алленилхалькогенидов

1. Фотоионизация виниловых эфиров

На основании результатов фотоэлектронных исследований¹⁶⁶ органических соединений установлены интересные и важные закономерности. Потенциалы ионизации органических молекул существенно зависят от строения радикалов при ионизируемом атоме^{167,168} и в пределах одного класса соединений определяются исключительно индуктивным эффектом.^{168–171} Однако процессы ионизации должны быть весьма чувствительны и к другим внутримолекулярным эффектам строения. В частности, следует ожидать значительных вкладов в энергии ионизации за счет взаимодействия катион-радикала с соседними кратными связями и гетероатомами. Эти вклады можно идентифицировать и измерить в виде отклонений от линии регрессии, характеризующей зависимость между потенциалом ионизации и индуктивным эффектом (например, суммами σ^* -констант радикалов). Методом фотоионизации получены адиабатические потенциалы ионизации ряда виниловых эфиров.^{1,172} По аналогии со спиртами и другими классами соединений,^{168–171} в которых линейная зависимость потенциала ионизации от σ^* -констант выражена вполне однозначно, можно полагать, что и в ряду виниловых эфиров изменение потенциала ионизации обусловлено главным образом индуктивным эффектом. На рис. 21 представлена корреляция между адиабатическим потенциалом ионизации (I) и индуктивными константами заместителей ($\Sigma\sigma^*$), причем для предельных (диалкиловых и циклических, прямая 1) и виниловых (прямая 2) эфиров ее параметры несколько различны.

Согласно данным¹⁷², наличие самостоятельной корреляции для алкилвиниловых эфиров объясняется p, π -сопряжением в катион-радикале. Энергетическая щель, разделяющая прямые 1 и 2, свидетельствует о неравноценности смешивания АО атома кислорода с орбиталями sp^2 - и sp^3 -гибридизованного атома углерода. Результаты корреляционной обработки показывают, что множественные корреляции с тремя аргументами ($\Sigma\sigma^*$, Δn , E_s) для диорганил- и виниловых эфиров несостоятельны.^{1,172} Одной из причин неопределенности регрессий является сильная зависимость аргументов.

Анализ корреляции $I = f(\Sigma\sigma^*)$ показал^{1,172}, что другие эффекты не проявляются так однозначно, как индуктивный. Разброс точек, значительно превышающий точность измерения потенциала ионизации, указывает на вклад эффектов строения.^{1,172} Не исключено, что ими являются стерические

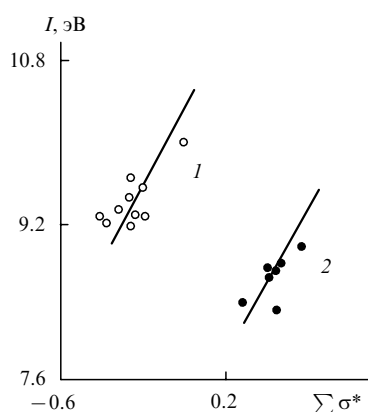


Рис. 21. Корреляция потенциалов ионизации (I) эфиров с индуктивными константами заместителей ($\Sigma\sigma^*$).¹⁷²
1 — предельные и циклические эфиры, 2 — виниловые эфиры.

взаимодействия. Так, в работе⁶⁸ обнаружена линейная зависимость второго потенциала ионизации (I_2) алкилвиниловых эфиров от потенциалов ионизации стандартной серии алкил-иодидов (I_{RI})¹⁷³ и отмечено наличие двух различных прямых для соединений с линейными (Me, Et, Buⁿ) и разветвленными (Prⁱ, Bu^s, Bu^t) заместителями. Это объяснено изменением конформационного состояния винилового эфира при введении объемного заместителя.

2. ФЭ-Спектры алкилаллениловых эфиров

ФЭ-Спектры алкилаллениловых эфиров изучены в работах^{106,112,174–176}. Интерпретация их проведена на основе величин орбитальных энергий, вычисленных полуэмпирическими и неэмпирическими методами. Анализ электронного строения алкилаллениловых эфиров проведен в сопоставлении с алкилвиниловыми эфирами.¹⁷⁵ Последние являются формальными аналогами алкилаллениловых эфиров, за исключением того, что аллениловый фрагмент представлен двумя взаимноортогональными π -системами. Электронное строение алкилаллениловых эфиров полностью определяется взаимодействием НЭП атома кислорода с π -электронами кратной связи. То же взаимодействие сказывается и на их пространственной конфигурации и в некоторой степени на относительной стабильности конформеров.

Последовательность занятых молекулярных орбиталей π -типа алкилаллениловых эфиров представлена как результат взаимодействия фрагментных π - и n -МО.¹⁷⁵ Согласно орбитальной корреляционной диаграмме (рис. 22), в низкоэнергетической области ФЭ-спектра алкилалленилового эфира должны наблюдаться и, действительно, обнаруживаются четыре полосы (табл. 4).^{87,93,174,175} В спектре алленилметилового и алленилэтилового эфиров полосы 1 и 2 имеют тонкую структуру, которая соответствует валентным колебаниям $C=C=C$ катион-радикала, т.е. является колебательной.^{112,174} В то же время считают,¹⁰⁶ что структура полосы 1 в ФЭ-спектре алленилметилового эфира обусловлена наличием *цис*- и *транс*-конформеров. Однако по данным газовой электронографии¹⁰² эта молекула при комнатной температуре имеет преимущественно *цис*-конформацию (иного конформера не обнаружено).

Низкоэнергетическая полоса (8.77 эВ) относится к МО, включающей p, π -взаимодействие атома кислорода с π -системой $C_\alpha=C_\beta$ -связи. Следующая полоса (10.33 эВ) соответствует $\bar{\pi}$ -МО алленильного $C_\beta=C_\gamma$ фрагмента. Последовательная замена группы Me на Et, Prⁿ, Prⁱ, Buⁿ, Bu^t приводит к сдвигу максимумов первой и второй полос на 0.1–0.3 эВ в сторону меньших энергий (табл. 4).

Третья полоса алкилаллениловых эфиров (11.25–11.97 эВ) относится к π_1 -МО, представляющей собой связывающую комбинацию НЭП атома кислорода и π -МО $C_\alpha=C_\beta$ -группы.

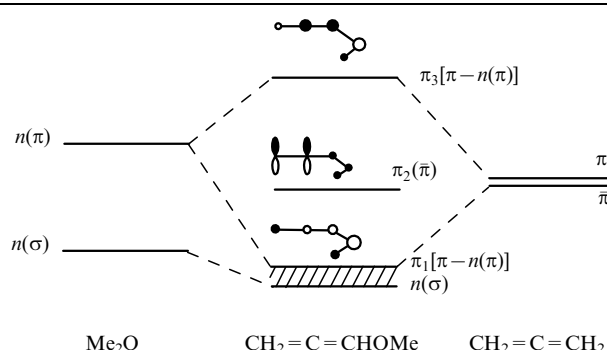


Рис. 22. Корреляционная орбитальная диаграмма молекулы $CH_2=C=CHOMe$.¹⁷⁵

Таблица 4. Вертикальные потенциалы ионизации соединений $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CHOR}$.¹⁷⁵

R	Энергия ионизации, ^a эВ			
	$I_1(\pi_3)$	$I_2(\pi_2)$	$I_3(\pi_1)$	$I_4[n_O(\sigma)]$
Me	8.8	10.3	11.9	12.3
Et	8.7	10.2	11.7	11.9
Pr ⁿ	8.6	10.2	11.5	см. ^b
Bu ⁿ	8.6	10.2	11.4	см. ^c
Pr ⁱ	8.6	10.1	11.4	11.6
Bu ^t	8.6	9.9	11.25 ± 0.1	11.5
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	8.8	10.0	11.9	12.4
		10.4		

^a В скобках приведено отнесение полос; ^b система перекрывающихся полос с общим максимумом при 12.2 эВ; ^c то же, с максимумом при 12.3 эВ.

Четвертая полоса (12.28 эВ) в ФЭ-спектре алленилметилового эфира обусловлена ионизацией π_1 - и $n_O(\sigma)$ -уровней. Расчет в приближении МПДП показывает,¹⁷⁵ что НЭП атома кислорода соответствует более глуболежащий уровень, чем уровень π_1 -МО. У винилметилового эфира к $n_O(\sigma)$ -уровню отнесена полоса при 12.2 эВ.⁶⁹ В спектрах алкилаллениловых эфиров к этому уровню отнесена полоса в области 11.5–12.3 эВ.¹⁷⁵ Для алленилметилового эфира эта полоса (12.28 эВ) обусловлена ионизацией почти чистой НЭП атома кислорода, тогда как для соединений с R = Et, Prⁿ, Prⁱ, Buⁿ, Bu^t наблюдается сильное смешивание $n_O(\sigma)$ - с $\sigma_{\text{CC}}\text{-МО}$. По мере удлинения цепи и разветвленности алкильного заместителя эффективность смешивания $n_O(\sigma)$ - и $\sigma_{\text{CC}}\text{-МО}$ увеличивается.¹⁷⁵

Поскольку потенциал ионизации I_3 для алкилаллениловых эфиров является аналогом потенциала I_2 для алкилвиниловых эфиров,⁶⁹ то зависимость I_3 от потенциалов ионизации стандартной серии алкилиодидов (I_{RI}) (значения I_{RI} найдены методом ФЭ-спектроскопии¹⁷³) также выполняется:¹⁷⁵ $I_3 = 1.63$, $I_{\text{RI}} = 3.60$, $r = 0.994$, $s_0 = 0.03$ (стандартная дисперсия s_0 не превышает ошибку эксперимента ~0.05 эВ). Точки для соединений с R = Prⁱ, Bu^t отклоняются от линии регрессии на величину, примерно равную s_0 , поэтому нет оснований выделять эти соединения в ряду алкилаллениловых эфиров (табл. 4). Зависимость $I_3 = f(I_{\text{RI}})$ обусловлена целиком индуктивным влиянием заместителя. Конформационные эффекты при этом не обнаруживаются. Поскольку потенциалы ионизации алкилиодидов в свою очередь линейно связаны с индуктивными константами заместителей (σ^*),^{169–171} имеющими более общий характер, то использование последних для корреляций орбитальных энергий, по-видимому, также возможно.

Проведен¹⁷⁵ расчет угловой зависимости орбитальных энергий ($-\epsilon_i$) алленилметилового эфира методом МПДП (рис. 23). Величина $\epsilon(\pi_1)$ весьма чувствительна к отклонению молекулы от плоской формы и практически одинакова для *s-цис*- и *s-транс*-конформаций. Поэтому существование общей линейной зависимости $I_3 = f(I_{\text{RI}})$ свидетельствует о том, что все исследованные алкилаллениловые эфиры имеют плоскую конформацию. Если для алленилметилового эфира это заведомо *s-цис*, то для $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHOBu}^t$ преимущественной конформацией является, по-видимому, *s-транс*.

Сравнение полных энергий возможных конформеров (*цис*, *транс*, *гош*) алкилаллениловых эфиров, рассчитанных методом МПДП,¹⁷⁵ показывает, что наиболее устойчивой конформацией фрагмента $\text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{R}$ в соединениях с заместителями нормального строения является *s-цис*-форма. Среди других возможных конформаций энергетически стабильной для соединений с разветвленными радикалами является *s-транс*-форма.

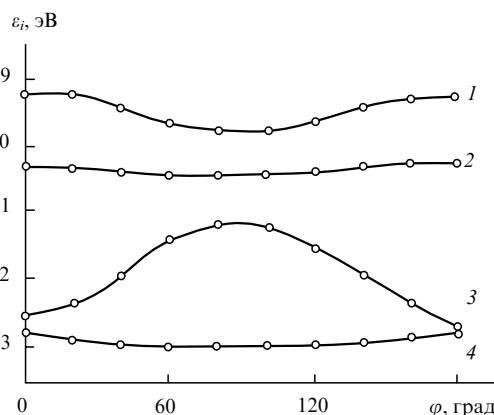


Рис. 23. Угловая зависимость орбитальных энергий ($-\epsilon_i$) молекулы $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHOMe}$ (метод МПДП):¹⁷⁵ 1 — $\epsilon_1(\pi_3)$, 2 — $\epsilon_2(\pi_2)$, 3 — $\epsilon_3(\pi_1)$, 4 — $\epsilon_4(\sigma)$.

3. ФЭ-Спектры алленилвиниловых эфиров

Данные об электронном строении алленилвинилового эфира $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHON}=\text{CH}_2$ в литературе отсутствуют. В связи с этим эмпирическое отнесение полос в его ФЭ-спектре¹⁷⁷ осуществлено на основе сопоставления со спектрами дивинилового и алленилметилового эфиров.¹⁷⁵ В области 8.0–16.0 эВ спектр алленилвинилового эфира содержит пять достаточно хорошо разрешенных полос (табл. 5). Первые полосы имеют тонкую структуру. Аналогично алкилаллениловым эфирам^{112,174} тонкая структура может быть приписана колебательной структуре соответствующих состояний катион-радикала. Следующая полоса алленилвинилового эфира имеет четко выраженный максимум при 10.55 эВ. Четвертая полоса — широкая — и является, по-видимому, результатом наложения нескольких компонент, имеющих максимум при ~12.55 эВ. Введение заместителя Rⁿ в α -положение алленовой группы приводит к сдвигу максимумов полос на 0.3–0.4 эВ.¹⁷⁷

Для качественного анализа ФЭ-спектра алленилвинилового эфира использована¹⁷⁷ орбитальная корреляционная диаграмма, основанная на взаимодействии фрагментных π -орбиталей этилена и гипотетической молекулы алленилового спирта (рис. 24). Последовательность одноэлектронных

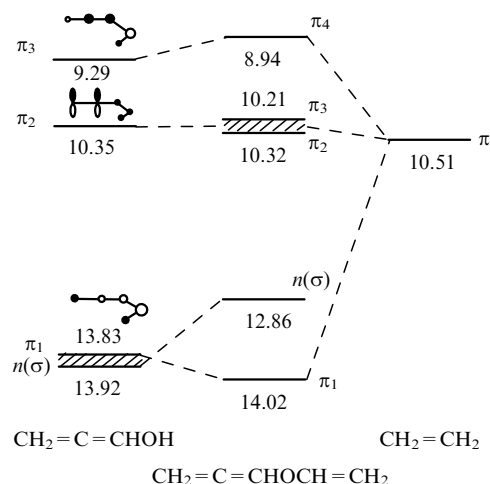


Рис. 24. Орбитальная корреляционная диаграмма гипотетического алленилового спирта, этилена и молекулы $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHON}=\text{CH}_2$.¹⁷⁷

уровней алленилвинилового спирта определена из данных метода МПДП¹⁷⁷ (рис. 24). Первая полоса соответствует ВЗМО (π_4 -МО), состоящей из антисвязывающей комбинации НЭП атома кислорода и π -орбиталей этиленовой группы (π_1 -МО) и связи $C_\alpha=C_\beta$ -алленового фрагмента (π -МО). Вторая полоса (10.22 эВ) обусловлена ионизацией с π_3 -МО, которая характеризуется узлом на атоме кислорода и является несвязывающей. Определяющий вклад в нее вносят МО этиленовой (π_1 -МО) и $C_\alpha=C_\beta$ -алленовой (π -МО) групп. Третья полоса (10.55 эВ) обусловлена молекулярной орбиталью (π -МО), ортогональной остальной π -системе. Четвертая полоса с максимумом при 12.54 эВ обусловлена ионизацией с двух МО: π_1 -МО и почти чистой НЭП атома кислорода $n_O(\sigma)$. Орбиталь π_1 -МО представляет собой связывающую комбинацию НЭП атома кислорода и фрагментных МО этиленовой и алленовой ($C_\alpha=C_\beta$) групп. Таким образом, строение и последовательность заполненных π_4 -, π_3 - и π_1 -МО подобны таковым для дивинилового эфира¹⁷⁷ (см. табл. 5).

Таблица 5. Вертикальные потенциалы ионизации алленилвиниловых эфиров.¹⁷⁷

R в соединении	Энергия ионизации, ^a эВ				
	$I_1(\pi_4)$	$I_2(\pi_3)$	$I_3(\pi_2)$	$I_4[n_O(\sigma)]$	$I_5(\pi_1)$
H	8.7	10.2	10.6	12.5	12.5
<i>цис-цис</i>	8.9	10.3	10.3	12.8	14.1
<i>транс-транс</i>	8.9	10.2	10.3	12.9	14.0
Pr ⁿ	8.4	9.9	10.2 (пл)	12.2	11.8 (пл)
$CH_2=CHOCH=CH_2$	9.0	10.5		12.4	12.6

^a В скобках приведено отнесение полос.

Расчет орбитальных энергий для плоских конформаций методом МПДП¹⁷⁷ показал, что полосы в ФЭ-спектре алленилвинилового эфира могут смещаться на ~ 0.1 эВ при переходе от *транс-транс*- к *цис-цис*-конформации. Различия значений орбитальных энергий для *цис-цис*- и *транс-транс*-конформаций алленилвинилового эфира находится в пределах ошибки метода ФЭ-спектроскопии (0.1 эВ для разности потенциалов).

4. ФЭ-Спектры виниловых сульфидов и селенидов

Последовательность трех высших заполненных МО диалкилсульфидов и -селенидов не зависит от характера халькогена:¹⁷⁸ $n_X(b_1) < \sigma_1(a_1) < \sigma_2(b_2)$. Влияние гетероатома сводится в основном к возрастанию энергии названных МО и повышению в них вклада от атомных орбиталей элемента X с увеличением его порядкового номера. К ожидаемым эффектам в каждом ряду приводит и изменение строения (длины цепи, разветвленности) углеводородного радикала.

На основе эмпирического подхода к низкоэнергетической части ФЭ-спектров виниловых производных сделан вывод,¹⁷⁹ что относительное расположение МО винилсульфидов и -селенидов практически не зависит от природы гетероатома и структуры углеводородного радикала (табл. 6, рис. 25): $\pi_2 < \pi_1 < \sigma_1 < \sigma_2$ ($CH_2=CH-X-Alk$), $\pi_3 < \sigma_1 < \pi_1 < \sigma_2$ ($CH_2=CH-X-CH=CH_2$). При переходе от диалкилсульфидов и -селенидов к эквивалентным по числу атомов ненасыщенным производным возникает неравноценность в стабилизации σ_1 - и σ_2 -МО. Это свидетельствует¹⁷⁹ о разной эффективности смешивания АО элемента (S, Se) с орбиталями sp^2 - и sp^3 -гибридизованного атома углерода. В силу таких различий зависимость $I(\sigma_2) = f(I(\sigma_1))$ распадается на две. Одна объединяет насыщенные, другая — ненасыщенные производные (рис. 25). Анализ энергий МО насыщенных и ненасыщенных органилсульфидов и селенидов позволил

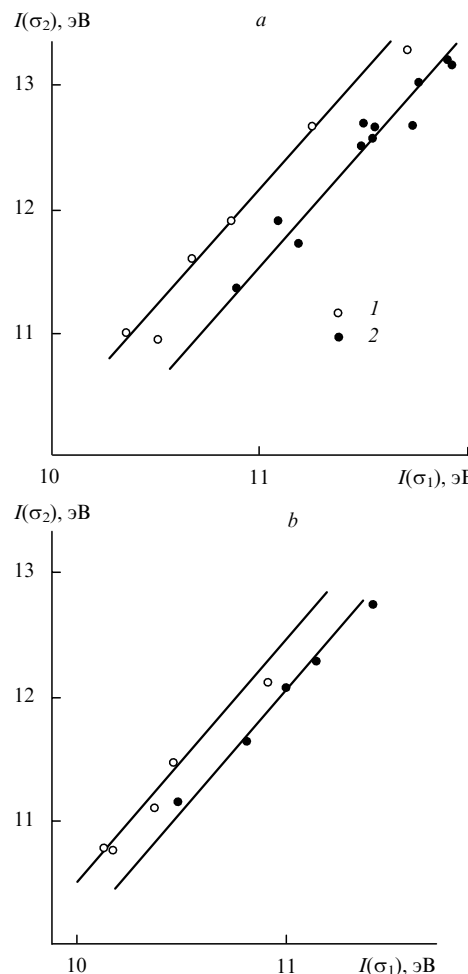


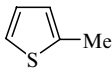
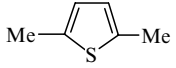
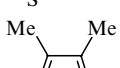
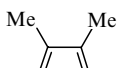
Рис. 25. Корреляция энергий σ -МО диорганисульфидов (а) и диорганиселенидов (б).¹⁷⁹

1 — насыщенные, 2 — ненасыщенные.

сформулировать два общих положения, облегчающих эмпирическое отнесение « σ »-полос в ФЭ-спектрах алкилвиниловых и дивиниловых производных: а) энергетическая щель ΔI_σ , разделяющая σ_1 - и σ_2 -МО, не превышает предельного значения, относящегося к простейшим представителям ряда, и уменьшается с увеличением размера заместителя (табл. 6); б) между энергиями σ_1 - и σ_2 -МО существует линейная зависимость, причем у насыщенных и ненасыщенных соединений серы и селена ее параметры несколько различаются (рис. 25).¹⁷⁹

Общие черты характерны также для ВЗМО. Сравнение диалкил-, алкилвинил- и дивинилсульфидов и -селенидов показывает, что первый вертикальный потенциал ионизации I_1 (табл. 6) практически не изменяется, что обусловлено достаточно слабым смешиванием p_z -АО гетероатома с фрагментными π -МО. Для ВЗМО (I_1) винилсульфидов и -селенидов характерна локализация орбитальной электронной плотности в большей степени на гетероатоме и концевом C_β -атоме. Такой порядок электронного распределения позволяет полагать, что переход от дивинилхалькогенидов к ненасыщенным гетероциклическим производным серы и селена будет сопровождаться резкой стабилизацией π_3 -МО в последних. Это подтверждает положение первой полосы в ФЭ-спектрах дивинилсульфида и тиофена. Стабилизация π_3 -МО приводит к обращению порядка следования двух высших МО π -типа. Менее показательны ФЭ-спектры дивинилселенида и селенофена, представленные системой перекрывающихся полос. Тем не менее взаимное расположение первых двух полос позволяет утверждать, что переход от

Таблица 6. Вертикальные потенциалы ионизации диорганисульфидов и пятичленных гетероциклических соединений

R	Энергия ионизации, эВ					ΔI_σ	Ссылки
	π (или $n\pi$)	π_1	π_2	σ_1	σ_2		
Me ₂ S	8.7			11.3	12.7	1.4	178
	8.4			10.9	11.9	1.0	178
Et ₂ S	8.4			10.7	11.6	0.9	178
	8.4			10.6	11.0	0.4	178
(Pr ⁱ) ₂ S	8.3			10.7	11.0	0.6	178
Me ₂ Se	8.4			11.0	12.0	1.0	178
	8.1			10.5	11.4	0.9	178
Et ₂ Se	8.2			10.4	11.1	0.7	179
(Pr ⁱ) ₂ Se	8.0			10.2	10.8	0.6	179
(Bu ⁿ) ₂ Se	8.0			10.2	10.8	0.6	179
	8.9	9.5	12.3	12.0	13.2	1.2	178
	8.3	9.0	12.4	11.8	13.0	1.2	179
	8.2	9.0	11.9	11.5	12.5	1.0	179
	8.5	9.1	12.5	11.9	13.1	1.2	179
	8.6	8.9	12.1	11.8	12.6	0.9	179
	8.8	8.9	12.1	11.5	12.7	1.2	179
	8.3	8.7	11.4	11.1	11.9	0.8	179
CH ₂ =CHSeMe	8.4	11.0		11.6	12.6	1.0	179
(CH ₂ =CH) ₂ S	8.5	10.4	11.9	11.6	12.7	1.1	179
	8.1	10.9		11.2	11.7	0.1	69
CH ₂ =CHSeMe	8.3	10.8		11.2	12.2	1.0	179
CH ₂ =CHSeEt	8.2	10.7		10.9	11.6	0.7	179
CH ₂ =CHSeBu ^t	7.9	9.7		10.5	11.1	0.6	179
(CH ₂ =CH) ₂ Se	8.3	10.3	11.5	11.0	12.0	1.0	179

дивинилселенида к селенофену вызывает, по крайней мере, квазивыврождение граничных π -МО. Из рассмотрения орбитальных корреляционных диаграмм¹⁷⁹ насыщенных и ненасыщенных производных серы и селена следует, что переход от насыщенных к ненасыщенным соединениям серы и селена и к соответствующим циклическим структурам приводит к стабилизации σ_1 - и σ_2 -МО (рис. 26, 27).

Для ненасыщенных соединений серы проведено¹⁷⁹ сопоставление результатов эмпирического подхода и расчетов методом МПДП к оценке их орбитального строения (табл. 7), при этом получено качественное и количественное согласие для каждого соединения. Рассчитаны¹⁷⁹ равновесные плоские формы ротамеров — *s-цис*, *s-транс*, *s-транс-s-транс* (C_{2v}) — и неплюская форма — *цис-транс* (C_1). Разли-

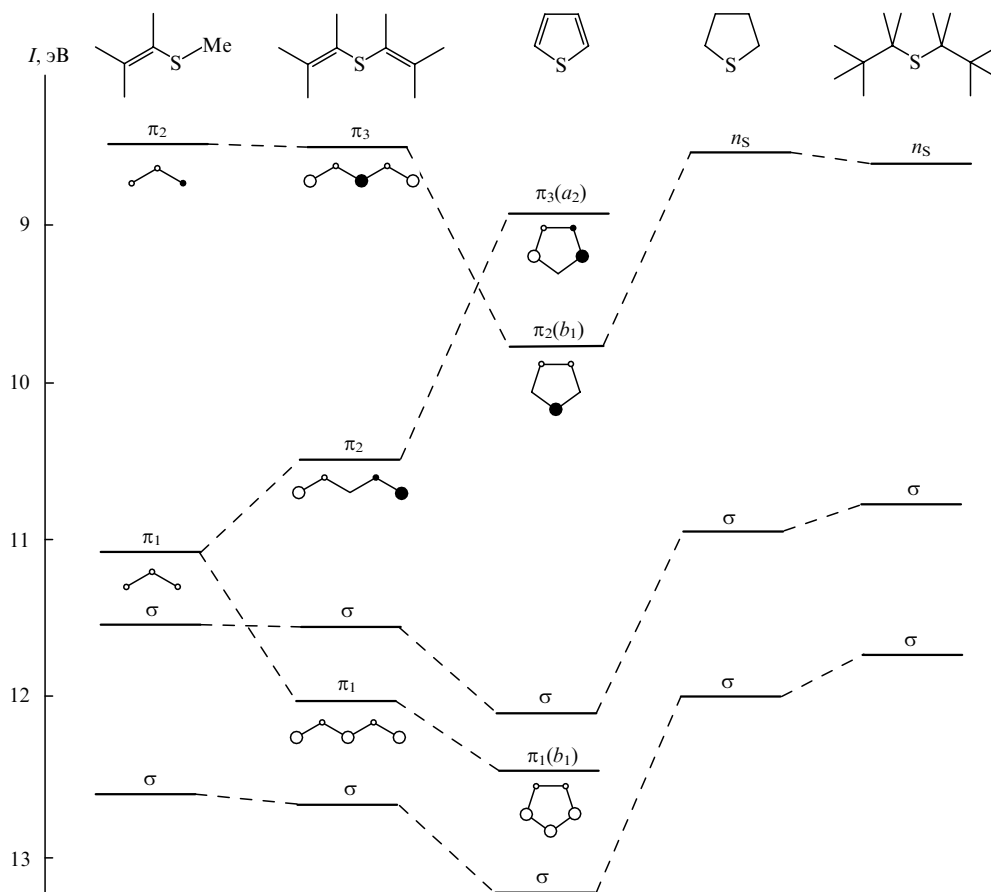
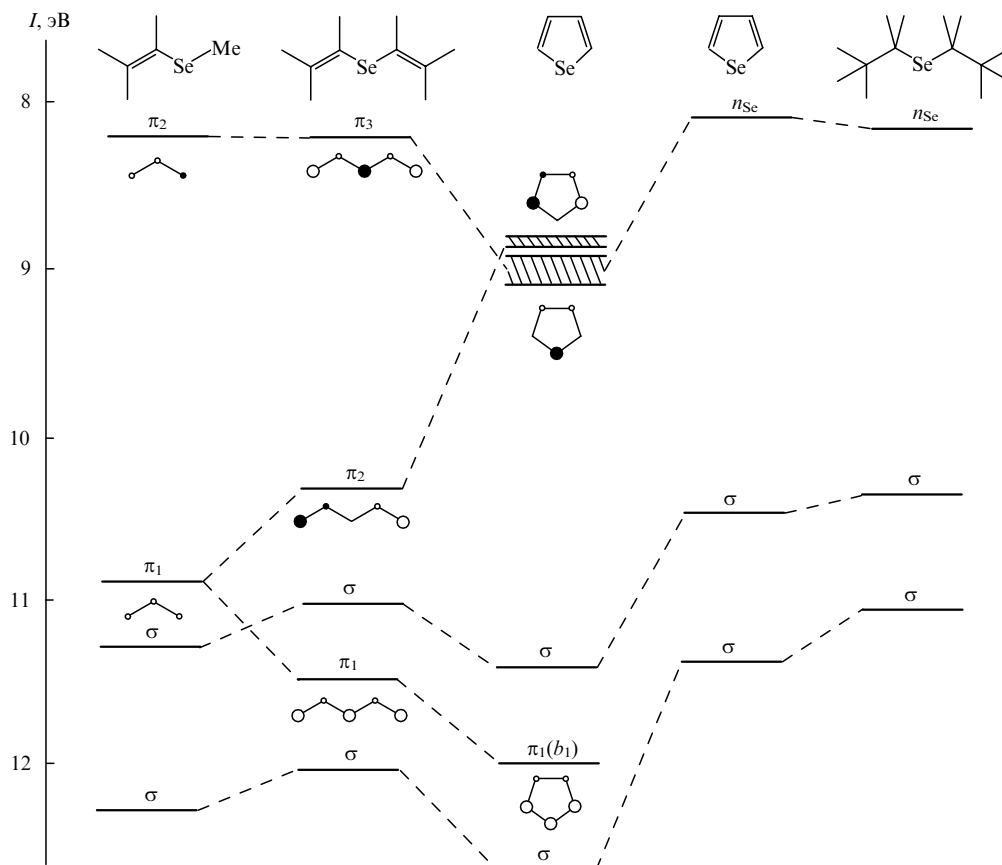
Рис. 26. Орбитальные корреляционные диаграммы насыщенных и ненасыщенных производных серы.¹⁷⁹Рис. 27. Орбитальные корреляционные диаграммы насыщенных и ненасыщенных производных селена.¹⁷⁹

Таблица 7. Теоретическое и экспериментальное отнесение полос в ФЭ-спектрах винилсульфидов и родственных соединений.¹⁷⁹

Соединение	Отнесение				
	эмпирическое		МПДП		
	МО	I_i , эВ	МО	$-\varepsilon_i$, эВ	
$\text{CH}_2=\text{CHSMe}$	π_2	8.4	π_2^a	9.4 ^b ;	9.3 ^c
	π_1	11.0	π_1	11.8 ^b ;	11.7 ^c
	σ_1	11.6	σ_1	12.4 ^b ;	12.1 ^c
	σ_2	12.6	σ_2	12.9 ^b ;	13.4 ^c
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHSMe}$	π_3	8.3	π_3	9.0 ^b ;	9.0 ^c
	π_2	9.7	π_2	10.2 ^b ;	9.0 ^c
	π_1	10.9	π_1	11.4 ^b ;	11.4 ^c
	σ_1	11.8	σ_1	12.0 ^b ;	11.9 ^c
	σ_2	13.3	σ_2	13.8 ^b ;	14.0 ^c
$(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{S}$	π_3	8.5	π_3^e	8.8 ^d ;	8.7 ^c
	π_2	10.4	π_2	10.7 ^d ;	10.7 ^c
	σ_1	11.6	σ_1	11.7 ^d ;	11.6 ^c
	π_1	11.9	π_1	12.4 ^d ;	12.4 ^c
	σ_2	12.7	σ_2	12.8 ^d ;	13.0 ^c
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHSCH}=\text{CH}_2$	π_4	8.3	π_4^e	8.7 ^b ;	8.6 ^c
	π_3	9.9	π_3	10.3 ^d ;	10.2 ^c
	π_2	10.3	π_2	10.6 ^d ;	10.6 ^c
	σ_1	12.0	σ_1	12.3 ^d ;	12.3 ^c
	π_1				
	σ_2	13.2	σ_2	13.8 ^d ;	13.7 ^c
	—	—	$\pi_3(1a_2)$	9.5	
	—	—	$\pi_2(2b_1)$	10.0	
	—	—	σ_1	12.8	
	—	—	$\pi_1(1b_1)$	13.3	

^a Отнесение, принятое на основе неэмпирического расчета; ^b *s*-цис-форма; ^c *s*-транс-форма; ^d цис-транс — для $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{S}$ и $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHSCH}=\text{CH}_2$; ^e *s*-транс-*s*-транс (C_{2v}) — для $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{S}$ и $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHSCH}=\text{CH}_2$

чие энергий π -МО в таких ротамерах крайне мало, поэтому вопрос о поворотной изомерии на уровне первой полосы в ФЭ-спектре не может быть решен. В наблюдаемом ФЭ-спектре первая полоса имеет форму, исключающую существование в заметной концентрации энергетически менее выгодного ротамера, отличающегося от основного величинами торсионных углов.

Методом фотоионизации измерены адиабатические потенциалы ряда диорганисульфидов^{1,180} и проведена оценка энергии сопряжения в катион-радикалах с помощью корреляционного анализа. Двухпараметровой аппроксимацией¹⁸⁰ получены графики (рис. 28), из которых видно, что насыщенные и виниловые представители ряда при корреляции с индуктивными константами Тафта образуют две самостоятельные регрессии. С необходимой статистической строгостью установлены вклады гиперконъюгационного и стерического эффектов в величину потенциала ионизации: они составляют ~20% от вклада индуктивного эффекта.¹⁸⁰ В то же время в величины потенциала ионизации существенные вклады вносят и эффекты сопряжения (рис. 28). Существование самостоятельных линейных зависимостей для предельных и виниловых представителей ряда (рис. 28, прямые 1 и 2 соответственно) является следствием сопряжения катион-радикального центра с непосредственно примыкающей к нему двойной связью. Энергия такого сопряжения может быть оценена^{1,180} по отклонениям точек α,β -ненасыщенных сульфидов от базовой корреляционной прямой. Для виниловых сульфидов она равна 1.0–1.3 эВ.

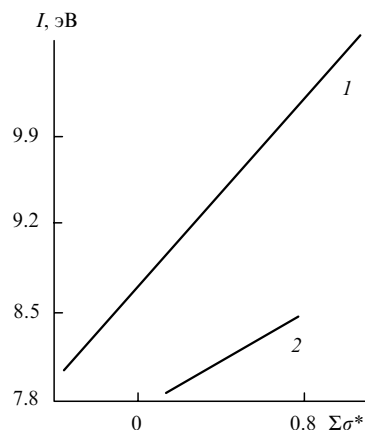


Рис. 28. Зависимость потенциалов ионизации (I) диорганисульфидов от индукционных констант заместителей ($\Sigma\sigma^*$).¹⁸⁰ 1 — ненасыщенные и циклические органотиолы и сульфиды, 2 — виниловые сульфиды.

5. Алленилметилсульфид и алленилвинилсульфид

Среди ненасыщенных сульфидов несколько необычное положение занимают алленилметил- и алленилвинилсульфиды (табл. 7).¹⁷⁹ Казалось бы, их орбитали, за исключением дополнительной π -МО, локализованной на $\text{C}_\beta=\text{C}_\gamma$ -фрагменте (9.7 эВ для алленилметилсульфида и 9.9 эВ для алленилвинилсульфида), должны подчиняться закономерностям, установленным для винилсульфидов. Однако подобие найдено только для алленилвинилсульфида (рис. 25, табл. 7). Согласно данным метода МПДП, хорошо зарекомендовавшего себя в случае других α,β -ненасыщенных сульфидов, энергии σ_1 - и σ_2 -МО алленилметилсульфида располагаются на корреляционной прямой насыщенных сульфидов (рис. 25). Энергия σ_2 -МО алленилметилсульфида всего на 0.45 эВ выше, чем соответствующая энергия МО метилмеркаптана.¹⁷⁸ По-видимому, в отличие от других подобных соединений σ_2 -МО алленилметилсульфида в более значительной мере локализована на $\text{S}-\text{C}_{sp^3}$ -фрагменте. Остальные МО аллениловых сульфидов, за исключением π -МО, локализованной на $\text{C}_\beta=\text{C}_\gamma$ -фрагменте, качественно однотипны с МО винилсульфидов. Отнесение полос в ФЭ-спектрах алленилсульфидов представлено в табл. 7.

6. ФЭ-Спектры винилтеллуридов

ФЭ-Спектры диметилтеллурида и ряда других диалкилхалькогенидов описаны в работах^{181,182}. Анализ их орбитальной структуры выполнен на примере модельных диметилных производных с использованием точечной группы симметрии C_{2v} .¹⁸² Три наиболее низкоэнергетические полосы в ФЭ-спектре таких соединений обусловлены удалением электрона с МО несвязывающей НЭП атома халькогена и двух $\sigma_{1,2}$ -связей.

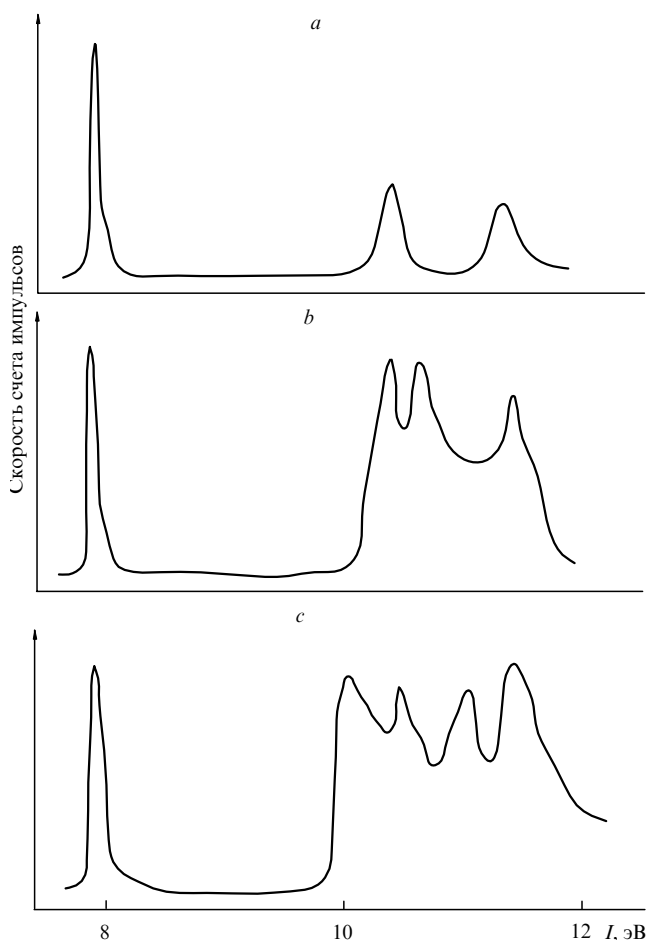
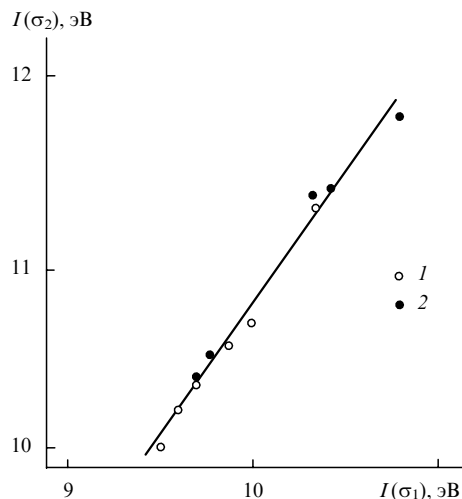
В ФЭ-спектрах диалкилтеллуридов в области 7.5–11.4 эВ, как и в случае аналогичных сульфидов и селенидов, наблюдаются три полосы (табл. 8, рис. 29, а). Самая низкоэнергетическая и узкая из них однозначно относится к МО, основной вклад в которую вносит p_z -АО атома теллура. Две более широкие полосы обусловлены ионизацией σ -связей (рис. 29, а). При последовательном удлинении углеводородной цепи наблюдается сдвиг всех полос в область более низких энергий. Оказалось,¹⁸³ что для насыщенных теллуридов, так же как и для других диалкилхалькогенидов, имеет место линейная зависимость между положением высших σ -МО (рис. 30). Величина энергетической щели ΔI_σ , которая разделяет σ_1 - и σ_2 -МО, при увеличении длины и

Таблица 8. Вертикальные потенциалы ионизации диорганителлуридов.¹⁸³

Соединение	Энергии ионизации, эВ			
	$\pi(n_{\text{Te}})$	σ_1	$\pi(\text{C}=\text{C})$	σ_2
Me_2Te^a	7.9	10.3	—	11.3
$\text{CH}_2=\text{CHTeMe}$	7.9	10.3	10.6	11.4
Et_2Te	7.7	9.9	—	10.6
$(\text{Pr}^n)_2\text{Te}$	7.8	9.7	—	10.4
$(\text{Pr}^i)_2\text{Te}$	7.6	9.5	—	10.0
$\text{CH}_2=\text{CHTePr}^i$	7.8	9.7	10.5	10.4 (пл)
$(\text{Bu}^n)_2\text{Te}$	7.6	9.6	—	10.2
$\text{CH}_2=\text{CHTeBu}^n$	7.7	9.8	10.5	10.5
$(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Te}$	7.9	10.4	10.0, 11.0	11.4
	7.7	10.0	—	10.7
	8.4	10.8	8.9, 11.5	11.8

^a Данные работы ¹⁷⁸.

разветвленности алкильного радикала систематически уменьшается (табл. 8). Иными словами, поведение σ -МО диалкилтеллуридов полностью совпадает с поведением σ -МО соответствующих сульфидов и селенидов.

**Рис. 29.** ФЭ-Спектры диметилтеллурида (а),¹⁸² винилметилтеллурида (b) и дивинилтеллурида (с).¹⁸³**Рис. 30.** Корреляция энергий σ -МО насыщенных (1) и ненасыщенных (2) органотеллуридов.¹⁸³

Анализ ФЭ-спектров винилтеллуридов проведен¹⁸³ с помощью эмпирического подхода.¹⁷⁹ ФЭ-Спектры винилтеллуридов содержат четыре достаточно хорошо разрешенные полосы (табл. 8, рис. 29, b, c). Низкоэнергетическая полоса по-прежнему остается узкой. Более того, у винилтеллуридов она практически не меняет положения относительно таковой в спектре диметилтеллурида. Замена в молекуле диорганителлурида алкильного радикала на винильную группу не приводит к существенному взаимодействию фрагментной π -орбитали с p_z -АО атома теллура, т.е. первая полоса характеризует МО, локализованную в основном на гетероатоме. К σ -МО относятся вторая и четвертая полосы. Для насыщенных и ненасыщенных соединений теллура, в отличие от серы и селена, характерна одна и та же корреляция между энергиями σ -МО (рис. 30). Она распространяется и на σ -МО дивинилтеллурида и теллурофена. Это свидетельствует об эквивалентном смешивании АО атома теллура с орбиталями sp^2 - и sp^3 -гибридизованного атома углерода.¹⁸³ Третья МО винилтеллуридов отвечает слабосвязывающей комбинации π -МО этиленового фрагмента и p_z -АО атома теллура с меньшим вкладом от последней.

Более детальную информацию о строении π -МО дивинилтеллурида можно получить путем их корреляции с МО теллурофена. Для теллурофена можно легко построить π -МО, исходя из симметрии.¹⁸³ Из ФЭ-спектров (табл. 8, рис. 31) следует, что переход от дивинилтеллурида к теллурофену вызывает заметный рост первого потенциала ионизации (0.5 эВ). Это не является следствием образования одинарной связи между терминальными углеродными атомами дивинилтеллурида, так как аналогичная вариация строения у насыщенных соединений (тетрагидротеллурофен¹⁸⁴) слабо сказывается на этой величине. Очевидно, при гетероциклизации возникают стабилизирующие взаимодействия. Адекватное объяснение им возможно только в предположении об однотипном строении ВЗМО теллурофена и энергетически выгодного ротамера дивинилтеллурида. Корреляция остальных π -МО (рис. 31) приводит к выводу, что вторая заполненная π -МО дивинилтеллурида представляет собой несвязывающую комбинацию орбиталей этиленовых фрагментов, а самая глуболежащая является, естественно, полностью связывающей.

Таким образом, совместный анализ характеристик ФЭ-спектров диалкил-, алкилвинил- и дивинилтеллуридов позволил понять природу их МО и провести эмпирическое отнесение: низкоэнергетическая полоса алкилвинилтеллуридов обусловлена ионизацией МО, имеющей преобладающий вклад от p_z -АО атома теллура, вторая и четвертая полосы

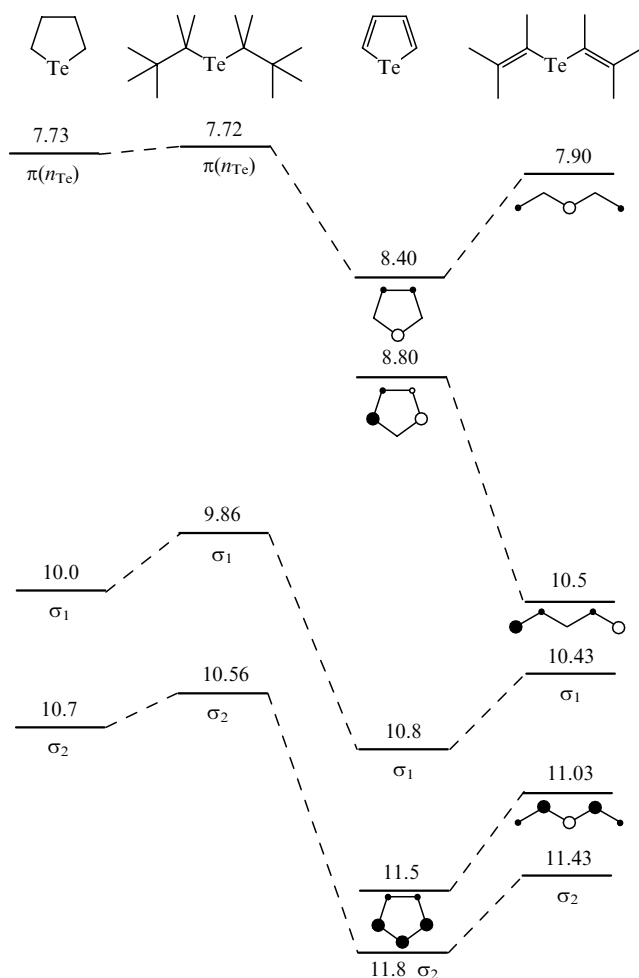


Рис. 31. Орбитальные корреляционные диаграммы насыщенных и ненасыщенных производных теллура.¹⁸³

соответствуют σ -МО, третья полоса относится к π -МО. Дивинилтеллурид и теллурофен обладают однотипным орбитальным строением.

7. УФ-Спектры поглощения алкилвинилсульфидов

УФ-Спектры поглощения алкилвинилсульфидов — предмет многочисленных исследований.^{69, 132, 185–191} Несмотря на это однозначное понимание природы электронных переходов, наблюдаемых в жидкости и газовой фазе, до сих пор не достигнуто. Достаточно отметить дискуссию^{69, 132, 185–191} об отнесении полос поглощения винилметилсульфида в ближней УФ-области. В работе⁶⁹ наиболее длинноволновый из наблюдаемых переходов отнесли к первому из ридберговской серии $\pi \rightarrow ns$, а следующий за ним к $\pi \rightarrow \pi^*$ -типу. Однако по данным¹⁹¹, первая длинноволновая полоса вызвана $n \rightarrow \sigma^*$ - или $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -возбуждением, а вторая связана с $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом. В работах^{133, 190} оба перехода считают формально относящимися к одному и тому же типу $\pi \rightarrow \pi^*$, но принадлежащими двум поворотным изомерам. Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал позволил провести систематический анализ¹⁹² УФ-спектров алкилвинилсульфидов. Выполнен⁶⁹ эмпирический анализ полного спектра газообразного винилметилсульфида. Кроме $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода, спектр винилметилсульфида представлен тремя ридберговскими сериями: $\pi \rightarrow ns$, $\pi \rightarrow np$ и $\pi \rightarrow nd$. В основном ридберговские переходы пришлись на область вакуумного ультрафиолета и не доступны для сравнительных исследований в растворах. В ближней

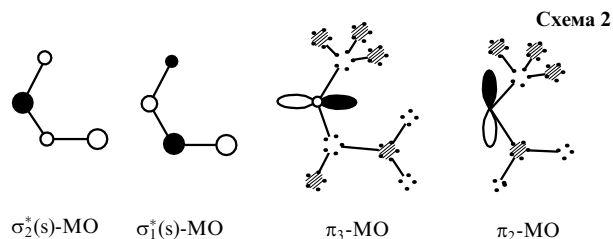
УФ-области наблюдаются $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход, $\pi \rightarrow 4p$ и, как полагают,⁶⁹ самый низкоэнергетический из серии $\pi \rightarrow ns$. Сопоставление (ср. с данными¹⁹³) УФ-спектра газообразного винилметилсульфида со спектром растворов^{189, 191} в гексане, диоксане и этаноле, где узкие достаточно интенсивные пики при 204 нм не найдены, свидетельствует, что самый коротковолновый переход имеет в значительной степени ридберговский характер. Величина квантового дефекта δ

$$\delta = n - \left(\frac{R}{T} \right)^{1/2}$$

(R — постоянная Ридберга, $T = I_1 - n$, n — квантовое число) для него сравнительно невелика: $\delta \approx \pm 0.59$. Следовательно, этот переход на самом деле относится к ридберговскому переходу $\pi \rightarrow 4p$ -типа.¹⁹² Интересным свойством $\pi \rightarrow 4p$ -перехода является зависимость относительной интенсивности соответствующей полосы от строения заместителя. По мере увеличения длины и разветвленности углеводородной цепи радикала она уменьшается (рис. 32), и у соединений с $R = \text{Bu}^t$ или Am^t ридберговские переходы перестают надежно регистрироваться.¹⁹⁴

Самая длинноволновая полоса винилметилсульфида при переходе из газообразного состояния к растворам уширяется. При замене метильной группы на другой алкильный заместитель она также становится более широкой. Объемные заместители повышают ее абсолютную интенсивность (в растворе). Иногда появляется даже слабо выраженная структура (рис. 32, табл. 9). При $R = \text{Bu}^t$ и Am^t происходит рост интенсивности этой полосы и наблюдается отдельный максимум (рис. 32). Неожиданным оказался изотопный эффект. Если у винилметилсульфида и его дейтериоизотомера $\text{CD}_2 = \text{CDSMe}$ соотношение плотностей в максимуме длинноволновой и соседней « π »-полосы (D_{244}/D_{225}) в газообразном состоянии составляет 0.225, то в спектре $\text{CH}_2 = \text{CHSCD}_3$ оно возрастает в 1.35 раза. Увеличивается также полуширина полосы (от 1540 до 2130 cm^{-1}). Данные по эффекту дейтерирования свидетельствуют, что в первом возбужденном состоянии винилметилсульфида участвуют орбитали Ме-группы (σ -симметрия). Следовательно, можно предположить, что длинноволновая полоса винилметилсульфида соответствует переходу $\pi \rightarrow \sigma^*$ -типа.

Из расчетов, выполненных методом ППДП/С, следует, что в УФ-области должен иметь место еще один $\pi \rightarrow \sigma^*$ -переход, отделенный от первого интервалом $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ (схема 2, точками на схеме обозначены s -АО). Полоса при $\sim 196 \text{ nm}$ отвечает второму $\pi \rightarrow \sigma^*$ -переходу в спектре растворов винилметилсульфида (рис. 32, табл. 10). В спектре газообразного винилметилсульфида полоса, соответствующая этому переходу, совпадает с компонентами колебательной прогрессии ридберговского перехода $\pi \rightarrow 4p$. Сложная форма контура коротковолновой полосы поглощения винилметилсульфида в данном фазовом состоянии не позволяет надежно идентифицировать колебательные моды этого перехода.¹⁹²



Полоса $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода с максимумом поглощения в области 225–236 нм в спектре газообразного винилметилсульфида имеет тонкую структуру (расстояние между компонентами составляет $\sim 1000\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$), исчезающую в спектрах растворов.¹⁹²

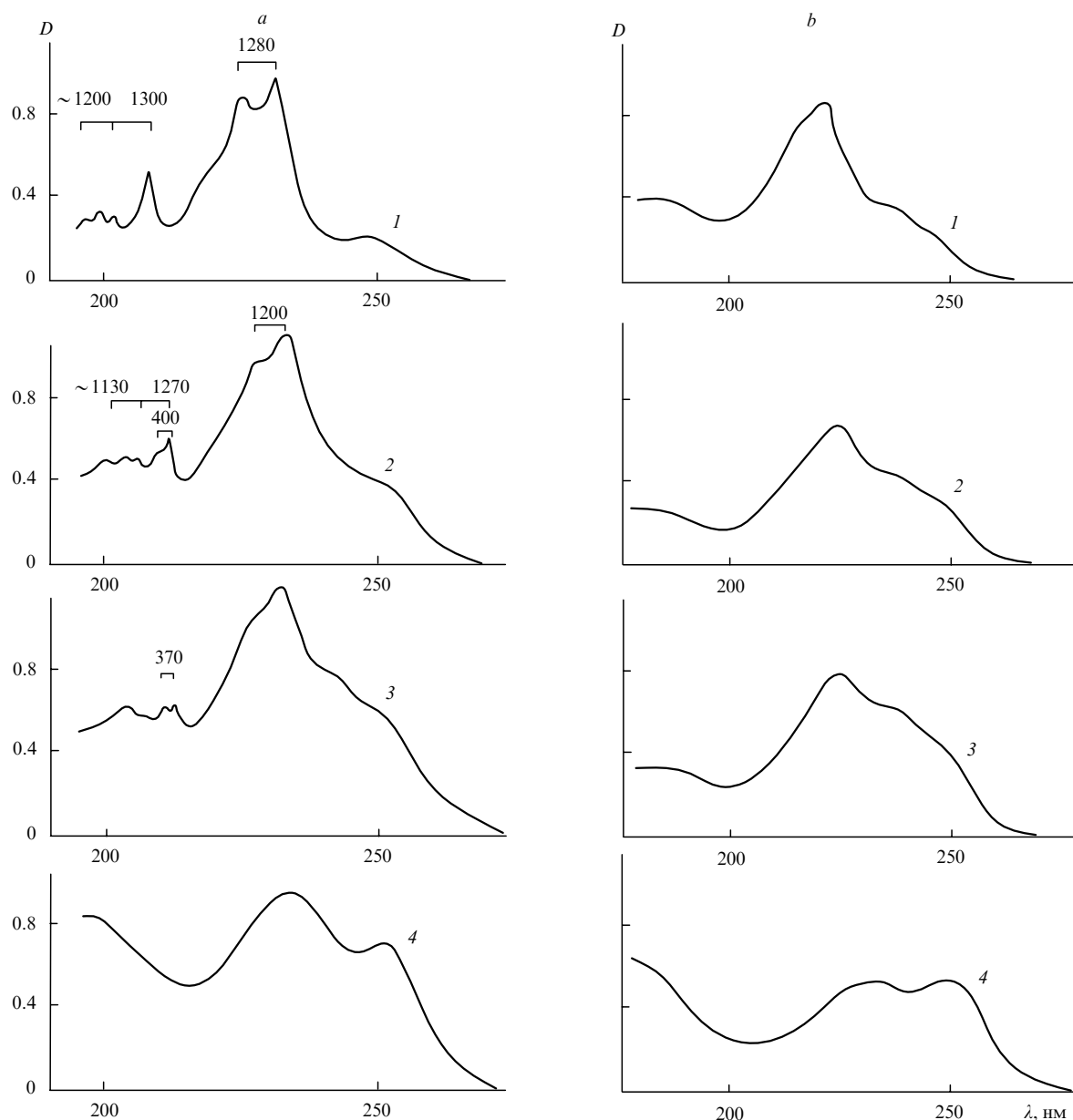


Рис. 32. УФ-Спектры поглощения сульфидов $\text{CH}_2=\text{CHSR}$, где R = Me (1), Et (2), Bu^i (3), Am^t (4), в газовой фазе (a) и в растворе в гексане (b).¹⁹²

Таким образом, в УФ-спектрах алкилвинилсульфидов наблюдается следующая энергетическая последовательность переходов:¹⁹² $\pi \rightarrow \sigma^* < \pi \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow np < \pi \rightarrow \sigma^*$.

8. УФ-Спектры поглощения алкилвинилселенидов

УФ-Спектры винилселенидов изучены в работах^{191,192}. Определены тип и последовательность электронных переходов (рис. 33). Сравнение УФ-спектров винилметил- и винил-этилселенидов в газообразном и конденсированном состояниях свидетельствует о наличии ридберговского перехода при $\lambda = 202$ и 204 нм соответственно. Сравнительно низкая величина квантового дефекта (0.48) позволяет отнести их к $\pi \rightarrow 5p$ -типу (табл. 9). $\pi \rightarrow \sigma^*$ -Переходы алкилвинилселенидов смещены в красную область относительно соответствующих сульфидов в среднем на 4600 см^{-1} и находятся в области 265–270 и при 220 нм (табл. 10). В спектре винилметилселенида (рис. 33) полоса, соответствующая $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу, имеет тонкую структуру ($1000, 600, \sim 600 \text{ см}^{-1}$), отличающуюся от таковой для

аналогичных серасодержащих соединений (рис. 32). Кроме этого, замена метильной группы на этильную приводит к изменению франк-кондоновского профиля кривой поглощения (рис. 33). Это дает основание считать, что « π »-полоса винилметилселенида совпадает с полосой ридберговского перехода ($\lambda = 236 \text{ нм}$), искажающей профиль кривой поглощения в газовой фазе. При переходе к растворам ридберговская полоса исчезает или уменьшается по интенсивности (рис. 33, табл. 10). Квантовый дефект ридберговского перехода (0.88), соответствующего полосе с максимумом при 236 нм, позволяет отнести ее к $\pi \rightarrow 5s$ -типу.

Существует и другое подтверждение такому отнесению. Первые потенциалы ионизации диметил- и винилметилселенида (к которым сходятся ридберговские серии) близки — 8.33 и 8.29 эВ соответственно.¹⁷⁹ Следовательно, близки будут и их ридберговские переходы $n_{\text{Se}} \rightarrow 5s$ и $\pi \rightarrow 5s$. В спектре газообразного Me_2Se имеется узкий интенсивный пик с $\lambda = 236 \text{ нм}$, не регистрируемый в растворе.¹⁹¹ Его квантовый дефект ($\delta = 0.94$) полностью отвечает ридберговскому переходу из серии $n_{\text{Se}} \rightarrow ns$.¹⁹⁶ В работе¹⁹² найдена

Таблица 9. Ридберговские ($np \rightarrow \pi$)-переходы органилхалькогенидов (газовая фаза).¹⁹²

Соединение	I_1 , ^a см ⁻¹	Переход (ν , см ⁻¹) ^b	λ , нм	δ ^c
H ₂ S	84451	65963 ^d	152	0.56
Me ₂ S	76304	57250 ^d	175	0.60
Et ₂ S	74933	56000 ^e	178	0.59
(Bu ^t) ₂ S	72836	54000 ^e	185	0.585
Me ₂ Se	70013	51165 (287; 698; 1004; 1316) ^d	195	0.59
Et ₂ Se	68077	49000 (~ 600; 1160)	204	0.60
EtSPri ⁱ	67400	48600 (~ 550; 1110)	206	0.585
CH ₂ =CHSMe	68077 ^e	49200 (1300; ~ 1200)	203	0.59
CH ₂ =CHSEt	67840 ^f	48480 (400; 1270; ~ 1150)	206	0.62
CH ₂ =CHSPri ⁿ	67430 ^f	48000 (~ 400; 1280)	208	0.625
CH ₂ =CHSPri ⁱ	67350 ^f	48520 (1240)	206	0.585
CH ₂ =CHSBu ⁿ		47800	209	
CH ₂ =CHSBu ^s		48160 (~ 1200)	208	
CH ₂ =CHSBu ⁱ	67350 ^f	48270 (370)	260	0.60
CH ₂ =CHSBu ^t	66710 ^f	—	—	
CH ₂ =CHSA ^m		~ 48000 (очень слабый)	~ 206	
CH ₂ =CHSCD ₃		49240 (1210; ~ 1200)	203	
CD ₂ =CDSMe		49200 (1000; 1200)	203	
H ₂ Se	79692	60600 ^d	165	0.60
Me ₂ Se	67432	49200 (~ 233; ~ 595; 981; 129) ^d	203	0.55
CH ₂ =CHSeMe	66867	~ 49000	~ 204	0.48
CH ₂ =CHSeEt	66141	48900	205	0.48
H ₂ Te	73723	55000 ^c	182	0.58
Me ₂ Te	63641	46240 (180; ~ 530; 898; 1252) ^d	216	0.49
CH ₂ =CHTeMe	63398	46700 (~ 200)	~ 214	0.44

^a Данные работы ¹⁷⁸; ^b в скобках приведено колебательное волновое число. ^c при оценках δ главное квантовое число уменьшено на 1, 2, 3 для S, Se и Te соответственно; ^d анализ колебательной структуры см. в работе ¹⁹⁵; ^e данные работы ¹⁷⁹; ^f рассчитано по данным ¹⁸⁰: $I_i = I_1 + 0.2$ (эВ).

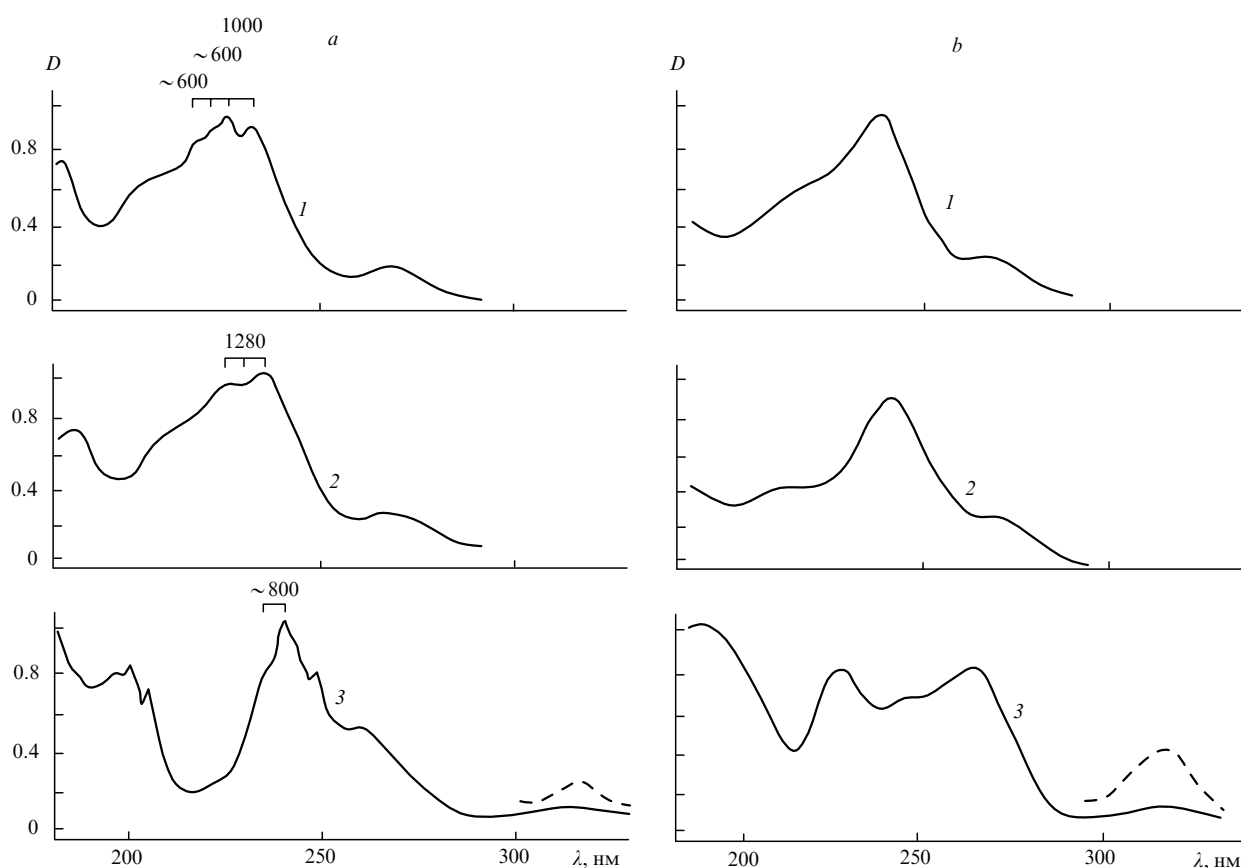


Рис. 33. УФ-Спектры поглощения винилселенидов CH₂=CHSeMe (1), CH₂=CHSeEt (2) и винилметилтеллурида CH₂=CHTeMe (3) в газовой фазе (a) и в гептане (b).¹⁹²

Таблица 10. Электронные переходы винилхалькогенидов в ближней УФ-области.¹⁹²

Соединение	Среда ^a	Переход (λ , нм)		
		$\pi \rightarrow \sigma^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \sigma^*$
CH ₂ =CHSMe	ГФ	243	225 (1280; ~ 1300) ^b	196
	ГК	238–250	227 (~ 1000)	< 198
CH ₂ =CHSEt	ГФ	241–246	226 (1200)	199
	ГК	247–253	229	< 194
CH ₂ =CHSP ⁿ	ГФ	238–244		
	ГК	240–246	226 (~ 1150)	200
CH ₂ =CHSBu ⁿ	ГФ	244–250	228	< 198
	ГК	~ 238		
CH ₂ =CHSBu ⁿ	ГФ	238–247	226	< 199
	ГК	244–250	230	~ 198
CH ₂ =CHSBu ⁱ	ГФ	~ 238 (пл)		
	ГК	~ 244 (пл)	230 (~ 1150)	200
CH ₂ =CHSBu ^s	ГФ	232–238		
	ГК	~ 250 (пл)	228	< 196
CH ₂ =CHSP ⁱ	ГФ	239		
	ГК	247	227	199
CH ₂ =CHSP ⁱ	ГФ	~ 250 (пл)	231	< 194
	ГК	235–241		
CH ₂ =CHSBu ^t	ГФ	247	227 (~ 1250)	197
	ГК	235–238		
CH ₂ =CHSBu ^t	ГФ	~ 252 (пл)	231	
	ГК	~ 240 (пл)		
CH ₂ =CHSAm ^t	ГФ	249	229	198
	ГК	251	235	< 199
CH ₂ =CHSCD ₃	ГФ	241	225 (1260; 1300)	196
	ГК	244	225 (1160; ~ 1150)	196
CH ₂ =CHSeMe	ГФ	266	230 (~ 600; ~ 600)	~ 220
	ГП	268	240	< 220
CH ₂ =CHSeEt	ГФ	267	238 (~ 640)	~ 221
	ГП	271	242	218
CH ₂ =CHSePr ⁱ	ГП	272	243	~ 219
CH ₂ =CHSeBu ^t	ГК	273	244	~ 219
CH ₂ =CHTeMe	ГФ	330	243	259
	ГП	331	232	266
CH ₂ =CHTeEt	ГП	332	230	267
CH ₂ =CHTePr ⁿ	ГП	329	229	268
CH ₂ =CHTePr ⁱ	ГП	333	229	268
CH ₂ =CHTeBu ⁿ	ГП	328	228	267

^a Принятые обозначения: ГФ — газовая фаза, ГК — гексан, ГП — гептан; ^b в скобках приведено колебательное волновое число.

следующая энергетическая последовательность электронных переходов для алкилвинилселенидов: $\pi \rightarrow \sigma^* < \pi \rightarrow \pi^* \sim \pi \rightarrow ns < \pi \rightarrow \sigma^* < \pi \rightarrow np$ (табл. 9, 10).

9. УФ-Спектры поглощения алкилвинилтеллуридов

Алкилвинилтеллуриды поглощают в области 200–330 нм (табл. 9, 10, рис. 34).¹⁹² Переходы $\pi \rightarrow \sigma^*$ в УФ-спектре винилметилтеллурида сильно сдвинуты в красную область (на ~ 7100 см⁻¹, даже по отношению к винилметилселениду) и в газе расположены при 259 и 329 нм. Если у винилметилсульфида интенсивности полос $\pi \rightarrow \sigma_i^*$ -переходов имеют один порядок (~ 10³), то при переходе к винилметилтеллуриду, т. е. с увеличением массы гетероатома, происходит резкое их перераспределение (рис. 33). В спектре винилметилтеллурида в растворе гептана соотношение экстинкций длинноволновой и коротковолновой полос $\pi \rightarrow \sigma^*$ -переходов составляет ~ 6 · 10⁻². Вероятно, это является следствием того, что МО винилметилтеллурида локализованы на CTeC фрагменте, имеющем высокую симметрию (C₂ или C_{2v}). Для

основного состояния винилметилтеллурида такое предположение подкреплено данными ФЭ-спектроскопии. Верхняя занятая π -МО ненасыщенных теллуридов, в отличие от сульфидов, имеет преобладающий вклад от p_z -АО атома Te (значения I_1 для Me₂Te и CH₂=CHTeMe совпадают).¹⁸³ Для возбужденного состояния с электроном на σ_i^* -МО и вакансией на π -МО его справедливость следует из УФ-спектров.

Как уже отмечалось, в спектрах винилсульфидов профиль длинноволновой σ -полосы определяется фазовым состоянием и строением углеводородного радикала. В спектрах алкилвинилтеллуридов форма обеих σ -полос не зависит ни от того ни от другого. Неприводимые представления b_1 , a_1 и b_2 соответствуют ВЗМО π -типа и двум низлежащим вакантным σ^* -орбиталям основного состояния винилметилтеллурида. Отсюда вытекает, что переходы будут одноконфигурационными, а один из них [$^1A_1 \rightarrow ^1B_1(^1b_1^1a_1^*)$ или $^1A_1 \rightarrow ^1A_2(^1b_1^1b_2^*)$] запрещен по симметрии (при отсутствии электронно-колебательных взаимодействий).

Переходом $\pi \rightarrow \pi^*$ -типа в УФ-спектре винилметилтеллурида обусловлена полоса с $\lambda = 243$ нм (газ) с колебательным

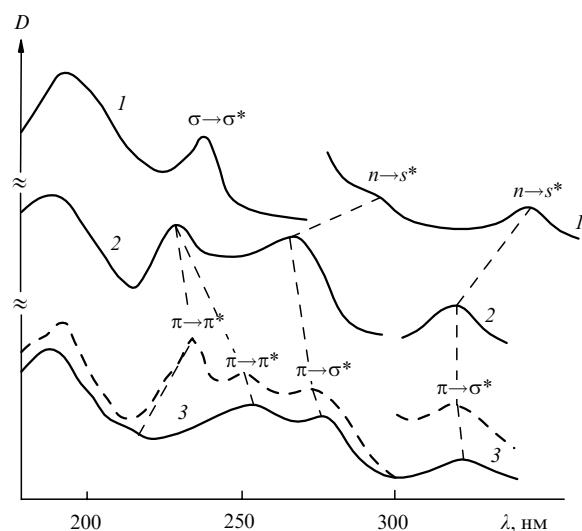


Рис. 34. УФ-Спектры поглощения диорганителлуридов — Et_2Te (1), $\text{CH}_2=\text{CHTeEt}$ (2) и $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Te}$ (3) в гептане. Пунктиром показан спектр $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Te}$ в газовой фазе.¹⁹⁷

расщеплением $\sim 800 \text{ см}^{-1}$. Расщепление существенно выше частоты валентного колебания STeC в основном состоянии,¹⁴³ что указывает на упрочнение связей при возбуждении. Переход от спектров газообразного винилметилтеллурида к спектрам в растворах вызывает красный сдвиг (1000 см^{-1}).

Известно, что в УФ-спектре Me_2Te первые ридберговские переходы из серии $n_{\text{Te}} \rightarrow 6s$ и $n_{\text{Te}} \rightarrow 6p$ наблюдаются при 250 и 216 нм. Сравнение спектров винилметилтеллурида в газовой фазе и растворах, а также практически одинаковое значение первых потенциалов ионизации этого соединения¹⁸³ и Me_2Te (7.90 и 7.89 эВ), позволили отнести к ридберговским переходам $\pi \rightarrow 6s$ и $\pi \rightarrow 6p$ полосы с максимумами 250 и 214 нм соответственно.¹⁹²

Таким образом, в УФ-спектрах алкилвинилтеллуридов реализуется следующая последовательность электронных переходов:¹⁹² $\pi \rightarrow \sigma^* < \pi \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow ns < \pi \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow np$.

Итак, общим для простейших ненасыщенных соединений S, Se и Te является наличие у них низкоэнергетического возбужденного состояния,¹⁹² в котором электрон занимает σ_i^* -МО, а вакансия возникает на π -МО. Важным в практическом отношении свойством УФ-спектров алкилвинилхалькогенидов является приблизительное постоянство энергий переходов $\pi \rightarrow \sigma_i^*$: для сульфидов она составляет 9970 см^{-1} (в газе), для селенидов и теллуридов — $\sim 8000 \text{ см}^{-1}$. Для двух верхних занятых σ -МО основного состояния характерно совсем другое поведение — с усложнением структуры соединения энергетическая щель между ними сокращается.^{179, 183} По мере увеличения атомного номера халькогена $\pi \rightarrow \sigma^*$ - и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы испытывают систематический bathochromic сдвиг, при этом первые более чувствительны к природе элемента, чем вторые.¹⁹²

10. УФ-Спектры поглощения дивинилхалькогенидов

При отнесении электронных переходов в УФ-спектрах дивинилхалькогенидов (рис. 34, 35)¹⁹⁷ использованы следующие положения:^{179, 183} а) энергетическая щель между максимумами σ -полос практически не зависит от длины и разветвленности алкильного радикала и несколько уменьшается по мере роста атомного номера гетероатома; б) энергии двух верхних занятых σ -МО органилхалькогенидов линейно связаны между собой. Эти свойства $\pi \rightarrow \sigma^*$ -переходов могли бы существенно облегчить отнесение полос в спектрах поглощения дивинилхалькогенидов, если

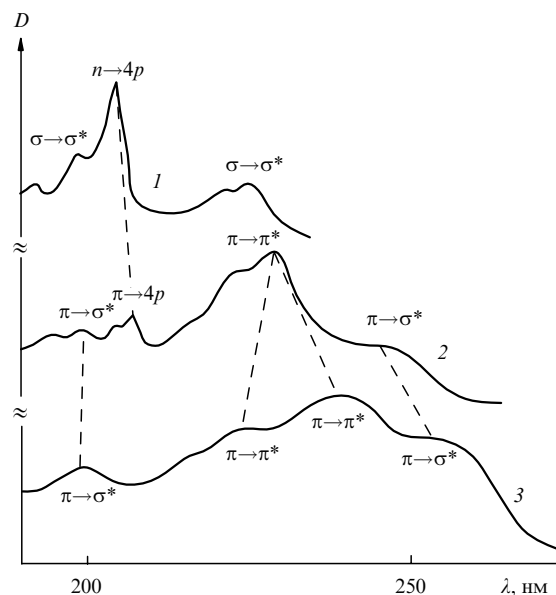


Рис. 35. УФ-Спектры поглощения диорганисульфидов Et_2S (1), $\text{CH}_2=\text{CHSEt}$ (2) и $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{S}$ (3) в газовой фазе.¹⁹⁷

бы имелись сведения о таких переходах в ряду $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{XCH}_2-\text{CH}_3$, $\text{CH}_2=\text{CHXCH}_2-\text{CH}_3$, $\text{CH}_2=\text{CHXCH}=\text{CH}_2$ (у предельных соединений $\pi \rightarrow \sigma^*$ -переходы фактически отождествляются с $n_{\text{X}} \rightarrow \sigma^*$ -переходами). К сожалению, известны только длинноволновые полосы $n_{\text{S}} \rightarrow \sigma^*$ -переходов насыщенных циклических сульфидов, имеющие крайне низкую интенсивность из-за запрета по симметрии.¹⁹⁴ У диалкилсульфидов такие полосы перекрываются с интенсивной полосой, вызванной $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -возбуждением.¹⁹⁴ В работе¹⁹⁷ показано, что у диалкилтеллуридов в газе и растворе оба $n_{\text{Te}} \rightarrow \sigma^*$ -перехода имеют достаточную для надежной регистрации интенсивность и расположены в более длинноволновой области, чем переход типа $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (табл. 11, рис. 34). Из данных табл. 11 видно, что величины $\Delta\sigma^*$ предельного и ненасыщенного теллуридов различаются несущественно.

Известно,^{179, 183} что энергии двух верхних занятых σ -МО диорганилхалькогенидов линейно связаны между собой. Подобное может наблюдаться и для двух низколежащих свободных σ^* -МО, поскольку в высокосимметричных молекулах они преобразуются по тем же неприводимым представлениям, что и верхние занятые σ -МО. Анализ УФ-спектров диорганилхалькогенидов, где оба $\pi \rightarrow \sigma^*$ -перехода удовлетворительно разрешены (табл. 11), действительно обнаруживают линейную корреляцию их энергий, причем она соблюдается для всех рассмотренных соединений независимо от типа халькогена и числа ненасыщенных фрагментов (рис. 36).¹⁹⁷ С учетом этого получены энергетические соотношения для электронных переходов в УФ-спектрах поглощения дивинилхалькогенидов:¹⁹⁷

$$\begin{aligned} \text{для Te: } \pi \rightarrow \sigma^* &< \pi \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^*; \\ \text{для S и Se: } \pi \rightarrow \sigma^* &< \pi \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \sigma^*. \end{aligned}$$

Изменения франк-кондоновского профиля поглощения дивинилтеллурида в зависимости от фазового состояния (рис. 34) свидетельствуют о том, что в газе коротковолновый $\pi \rightarrow \pi^*$ переход налагается на ридберговский $\pi \rightarrow ns$ -переход. Среди $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов дивинилхалькогенидов меньшей интенсивностью обладает коротковолновый (рис. 34, 35). Большое различие интенсивностей « σ »-полос дивинилтеллурида (рис. 34) легко объяснить, если предположить для него плоскую конформацию (C_{2v}). Для неплоской формы (C_2) дивинилхалькогенидов возбужденным

Таблица 11. Характеристики электронных переходов диорганалхалькогенидов.¹⁹⁷

Соединение	$\pi \rightarrow \sigma^*$ -переход ^a			$\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переход ^a
	E_1^* , эВ	E_1^* , эВ	$\Delta\sigma^*$	E_1^* , эВ
Гептан				
Me ₂ Te	3.38 (1.9)	4.24 (2.2)	0.86	5.18 (3.8)
CH ₂ =CHTeMe	3.75 (2.5)	4.67 (3.7)	0.92	—
EtTeMe	3.42 (1.9)	4.29 (2.6)	0.87	5.24 (3.8)
CH ₂ =CHTeEt	3.72 (2.6)	4.64 (3.6)	0.91	—
(Pr ⁿ) ₂ Te	3.41 (2.1)	4.25 (2.3)	0.84	5.21 (3.8)
CH ₂ =CHTePr ⁱ	3.72 (2.5)	4.63 (3.5)	0.91	—
(Bu ⁿ) ₂ Te	2.46 (1.9)	4.30 (2.6)	0.84	5.27 (3.8)
CH ₂ =CHTeBu ⁿ	3.77 (2.6)	4.64 (3.6)	0.87	—
(CH ₂ =CH) ₂ Te	3.72 (2.6)	4.49 (3.7)	0.77	—
CH ₂ =CHSeEt	4.58 (3.3)	5.70 (3.3)	~1.10	—
CH ₂ =CHSePr ⁱ	4.56 (3.3)	5.66 (3.4)	1.10	—
CH ₂ =CHSeBu ⁱ	4.54 (3.4)	5.70 (3.5)	~1.20	—
Газовая фаза				
Me ₂ Te	3.36	4.23	0.87	см. ^b
CH ₂ =CHTeMe	3.76	4.79	1.03	—
Et ₂ Te	3.43	4.30	0.87	см. ^b
(CH ₂ =CH) ₂ Te	3.77	4.58	0.81	—
CH ₂ CHSeMe	4.66	5.70	~1.10	—
CH ₂ =CHSeEt	4.65	5.60	~0.90	—
(CH ₂ =CH) ₂ Se	4.64	5.80	~1.20	—
CH ₂ =CHSMe	5.10	6.33	1.23	—
CH ₂ =CHSCD ₃	5.13	6.33	1.20	—
CD ₂ =CDSMe	5.08	6.32	1.24	—
CH ₂ =CHSAm ⁱ	4.98	6.27	1.29	—
(CH ₂ =CH) ₂ S	4.90	6.22	1.32	—

^a В скобках приведен коэффициент экстинкции (lgε); ^b полосы $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -перехода перекрываются с полосой ридберговского перехода.

π^* -состояниям отвечает последовательность $^1A < ^1B$. Так как состояние 1B соответствует электронной конфигурации $a^2b^1b^*a^1$, а положение орбиталей a -симметрии слабо зависит от центрального атома, то существует близкая к линейной корреляция между энергией (E^*) $^1A \rightarrow ^1B$ -перехода дивинилхалькогенидов и их первым потенциалом ионизации (рис. 37).¹⁹⁷

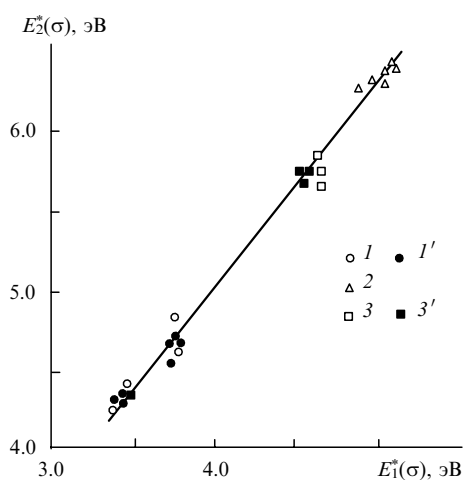


Рис. 36. Корреляция энергий $\pi(n) \rightarrow \sigma^*$ -переходов теллуридов (1, 1'), селенидов (2) и сульфидов (3, 3') в газовой фазе (1–3) и в растворе гептана (1', 3').¹⁹⁷

11. УФ-Спектры поглощения аллениловых эфиров

В работах^{175, 177} проведен анализ электронных переходов в УФ-спектрах алкилаллениловых и алленилвиниловых эфиров. В спектрах в растворе гептана наблюдаются две полосы поглощения, испытывающие тенденцию к гипсо-хромному сдвигу (~2–3 нм) при переходе к полярным растворителям (табл. 12). Полосы поглощения алкилаллениловых эфиров

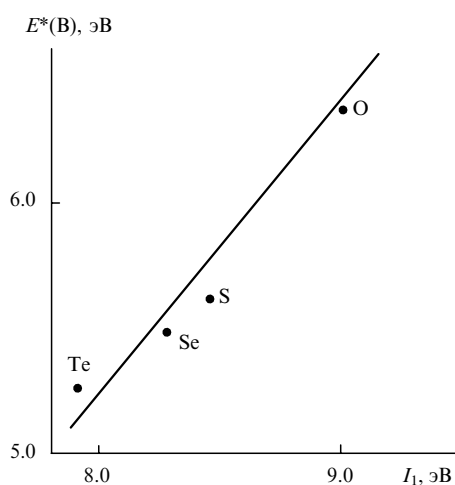


Рис. 37. Зависимость энергий $^1A \rightarrow ^1B$ -переходов дивинилхалькогенидов в газовой фазе от первого потенциала ионизации (I_1). Точки — экспериментальные значения $E^*(B)$ в газовой фазе.¹⁹⁷

Таблица 12. УФ-Спектры поглощения аллениловых эфиров.^{175, 177}

Соединение	Растворитель	λ , нм (lg ϵ)
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHOMe}$	C_7H_{16}	274 (2.0); 212 пл (3.3)
	EtOH	270 (1.9); 210 пл (3.4)
	MeCN	269 (2.0); 210 пл (2.5)
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHOEt}$	C_7H_{16}	272 (2.0); 211 пл (3.2)
	EtOH	269 (2.0); 210 пл (3.3)
	MeCN	268 (2.0); 210 пл (3.3)
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHOPr}^n$	C_7H_{16}	272 (1.9); 211 пл (3.2)
	EtOH	270 (1.9); 211 пл (3.1)
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHOPr}^i$	C_7H_{16}	271 (2.0); 211 пл (3.3)
	EtOH	268 (1.9); 211 пл (3.2)
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHOBu}^n$	C_7H_{16}	272 (1.9); 211 пл (3.3)
	EtOH	269 (1.9); 211 пл (3.2)
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHOBu}^i$	C_7H_{16}	271 (1.9); 211 пл (3.2)
	EtOH	269 (1.9); 211 пл (3.1)
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHOBu}^t$	C_7H_{16}	258 (2.0); 208 пл (3.5)
	EtOH	257 (1.9); 208 пл (3.5)
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	C_7H_{16}	272 (1.9); 213 пл (3.5)
	EtOH	270 (1.8); 213 пл (3.3)
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHOCH}=\text{CH}_2$	C_7H_{16}	265 (2.4); 213 (4.1)
	EtOH	263 (2.5); 211 (4.3)
	MeCN	261 (2.4); 210 (4.2)
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C(Me)OCH}=\text{CH}_2$	C_7H_{16}	267 (2.4); 216 (4.0)
	EtOH	266 (2.4); 214 (4.0)
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C(Pr}^i\text{)OCH}=\text{CH}_2$	C_7H_{16}	269 (2.3); 216 (4.2)
	EtOH	267 (2.4); 215 (4.3)
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C(Pr}^n\text{)OCH}=\text{CH}_2$	C_7H_{16}	270 (2.4); 215 (10940)
	EtOH	269 (2.4); 214 (10775)
$(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{O}$	C_7H_{16}	— 210 (14430)
	EtOH	— 209 (19880)

относятся к частично разрешенным $\pi \rightarrow \pi^*$ - и $\bar{\pi} \rightarrow \pi^*$ -переходам вследствие электронно-колебательных взаимодействий в алленовой группе.¹⁷⁵ В алленилвиниловых

эфирах длинноволновая полоса соответствует переходу, локализованному в алленовом фрагменте, а коротковолновая — к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу.¹⁷⁷

Наиболее значительные изменения УФ-поглощения в ряду алкилаллениловых эфиров наблюдаются для соединения $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHOBu}^t$.¹⁷⁵ Особенно чувствительным оказался электронный переход, соответствующий длинноволновой полосе. Кроме гипсохромного смещения этой полосы на ~ 16 нм относительно ее положения в алленилметиловом эфире, ее полуширина приблизительно удваивается.

Для изучения возможного влияния стереоизомерии алкилаллениловых эфиров на природу и положение электронных переходов проведены расчеты в приближении ППДП/С для молекул $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHOMe}$ и $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHOBu}^t$.¹⁷⁵ Оказалось, что одноконфигурационный длинноволновый переход запрещен (относится к $\pi \rightarrow \pi^*$ -типу). Следующим является переход $\bar{\pi} \rightarrow \pi^*$, который и находится при 4.83–4.86 эВ. Энергетическая щель между наблюдаемыми полосами в спектрах алкилаллениловых эфиров в областях 255–275 и 208–213 нм соответствует разнице рассчитанных энергий переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ и $\bar{\pi} \rightarrow \pi^*$. Гипсохромное смещение длинноволновой полосы в молекуле $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHOBu}^t$ относительно алленилметилового эфира можно было связать с различием в конформациях этих молекул. Однако результаты расчетов молекулы алленилметилового эфира в *цис*- и *транс*-формах показывают, что энергии электронных переходов слабо зависят от вида плоской конформации. Нарушение ортогональности между π -системами алленового фрагмента также не оказывает существенного влияния на спектральные характеристики.¹⁷⁵ Рассчитанный электронный спектр молекулы $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHOBu}^t$ с *трет*-бутильным радикалом, повернутым относительно связи $\text{C}_{sp^2}-\text{O}$ на $30-60^\circ$ (от плоской *s-транс*-формы), показывает сдвиг длинноволновой полосы в коротковолновую сторону на 3–9 нм. Следует иметь в виду, что для этого соединения нарушение симметрии C_s возможно при наличии на потенциальной кривой внутреннего вращения единственного минимума, отвечающего *s-транс*-ротамеру. Можно предположить, что форма потенциала внутреннего вращения обеспечивает значительную заселенность возбужденных торсионно-колебательных состояний, для которых характерно движение с большой амплитудой. При этом естественным образом можно объяснить большую ширину длинноволновой полосы $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHOBu}^t$ по

Таблица 13. Электронные спектры поглощения алленилметилового, алленилвинилового и дивинилового эфиров.¹⁷⁷

Молекула (ротамер)	$\lambda_{\text{эксп}}$, нм	lg ϵ	$\lambda_{\text{выч}}$, нм	f_i	Переход	Ведущая конфигурация (вклад)
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHOMe}$ (<i>s-цис</i>)	274	2.0	316.6	0.0000	$\pi \rightarrow \pi^*$	1–2* (1.00)
			255.3	0.0002	$\bar{\pi} \rightarrow \pi^*$	2–1* (1.00)
	212 (пл)	3.3	204.1	0.9680	$\pi \rightarrow \pi^*$	1–1* (0.83)
						2–2* (0.53)
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHOCH}=\text{CH}_2$ (<i>транс-транс</i>)	265	2.4	308.6	0.0000	$\pi \rightarrow \pi^*$	1–3* (0.89)
						3–3* (0.45)
			260.0	0.0001	$\bar{\pi} \rightarrow \pi^*$	2–1* (0.65)
						2–2* (0.75)
	213	4.1	212.7	1.0820	$\pi \rightarrow \pi^*$	1–1* (0.88)
						2–3* (0.37)
$(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{O}$ (<i>транс-транс</i>)			189.4	0.0800	$\pi \rightarrow \pi^*$	1–2* (0.89)
						1–1* (0.36)
	210	4.2	196.4	0.6520	$\pi \rightarrow \pi^*$	1–1* (0.99)
			181.5	0.0258	$\pi \rightarrow \pi^*$	1–2* (0.03)

сравнению с алленилметилловым эфиром, но не спектральный сдвиг, так как трудно предположить амплитуду колебания 60° .

Другой возможной причиной является присутствие, наряду с плоской *s-транс*-, неплоской *гош*-формы (или близкой к ней). Однако тогда экстинкция *гош*-конформера должна быть, по крайней мере, на два порядка выше, чем плоского. Поскольку у алкилалленов длинноволновый переход запрещен, то такая ситуация представляется маловероятной. Таким образом, причина гипсохромного сдвига длинноволновой полосы молекулы $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHOBu}^t$ относительно спектра алленилметилового эфира не находит пока удовлетворительного объяснения.

Самый коротковолновый электронный переход, как следует из расчета,¹⁷⁵ имеет энергию > 6.0 эВ и соответствует $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу, наблюдаемому в алкилвиниловых эфирах в области 190–200 нм.¹⁹⁸

Согласно расчету в приближении ППДП/С спектра алленилвинилового эфира,¹⁷⁷ длинноволновый переход расположен при 308.6 эВ ($f=0$) и относится к $\pi \rightarrow \pi^*$ -типу. Следующий переход относится к $\bar{\pi} \rightarrow \pi^*$ -типу в алленовом фрагменте. Длинноволновые переходы в УФ-спектре алленилвинилового эфира являются, в отличие от соответствующих переходов в алленилметилом эфире, двухконфигурационными (табл. 13).¹⁷⁷ Коротковолновый переход алленилвинилового эфира преимущественно одноконфигурационный. Как следует из расчета, соответствующая ему полоса расположена в области 210–215 нм и по своей природе соответствует $\pi \rightarrow \pi^*$ -возбуждению. У дивинилового эфира переход аналогичной природы наблюдается при 210 нм.

V. Заключение

Результаты исследований поворотной изомерии винил- и алленилхалькогенидов выявили примечательные особенности молекулярного и электронного строения этой группы соединений. Они имеют два качественно различных типа стабильных конформеров. Один характеризуется определенной величиной торсионного угла и небольшими отклонениями от глобального минимума потенциальной энергии. Другому отвечает относительное движение фрагментов молекулы с большой амплитудой, охватывающее не один, а несколько локальных минимумов на кривой потенциальной энергии внутреннего вращения. Винилметилхалькогениды представляют собой ансамбль стационарных состояний, соответствующих плоским *цис*-состояниям, *гош*-состояниям, состояниям свободного вращения и «квази»-*транс*-состояниям, где осуществляется молекулярное движение с большой амплитудой относительно плоской *транс*-формы. Для внутреннего вращения дивинилхалькогенидов характерно существование трех неплоских стабильных форм — двух квазивырожденных *транс-транс* и одной *цис-транс*, а также внутримолекулярное движение с большой амплитудой при высоких температурах и заселение в этом режиме надбарьерных состояний.

В основном состоянии для алкилвинилхалькогенидов характерны: а) слабая зависимость строения и относительного расположения верхних занятых π -МО от природы гетероатома и структуры алкильного заместителя; б) существование линейной корреляции между энергиями верхних занятых σ -МО, параметры которой определяются природой гетероатома и числом ненасыщенных групп. Для алкилвинил- и дивинилхалькогенидов самым низкоэнергетическим является состояние, в котором электрон переносится на σ^* -МО, а вакансия возникает на π -МО. Возбужденные состояния π -симметрии расположены выше на энергетической шкале, чем состояния σ -симметрии. Последние более чувствительны к природе гетероатома.

Литература

- Б.А.Трофимов. *Гетероатомные производные ацетилена. Новые полифункциональные мономеры, реагенты и полупродукты*. Наука, Москва, 1981
- Б.А.Трофимов. Дис. д-ра хим. наук. Ленинградский ун-т, Ленинград, 1970
- L.M.Sinegovskaya, V.V.Keiko, B.A.Trofimov. *Sulfur Rep.*, **7**, 337 (1987)
- N.K.Gusarova, A.A.Tatarinova, L.M.Sinegovskaya. *Sulfur Rep.*, **11**, 1 (1991)
- Б.А.Трофимов, С.В.Амосова. *Дивинилсульфид и его производные*. Наука, Новосибирск, 1983
- Ю.Л.Фролов. В кн. *Химия органических соединений серы*. (Под ред. Л.И.Беленького). Химия, Москва, 1988. С. 288
- Ю.Л.Фролов. В кн. *Химия органических соединений серы*. (Под ред. Л.И.Беленького). Химия, Москва, 1988. С. 240
- В.М.Бжезовский, Г.А.Калабин. В кн. *Химия органических соединений серы*. (Под ред. Л.И.Беленького). Химия, Москва, 1988. С. 250
- В.М.Бжезовский. Дис. канд. хим. наук. ИрИОХ СО АН СССР, Иркутск, 1977
- В.Б.Модонов. Дис. канд. хим. наук. ИрИОХ СО АН СССР, Иркутск, 1978
- Л.М.Синеговская. Дис. канд. хим. наук. ИрИОХ СО АН СССР, Иркутск, 1979
- Д.Ф.Кушнарев. Дис. канд. хим. наук. Иркутский ун-т, Иркутск, 1979
- Г.А.Калабин. Дис. д-ра хим. наук. Иркутский ун-т, Иркутск, 1982
- Р.Х.Зачеславская. Дис. канд. хим. наук. Ленинградский ун-т, Ленинград, 1984
- Р.Б.Валеев. Дис. канд. хим. наук. Иркутский ун-т, Иркутск, 1984
- М.В.Сигалов. Дис. канд. хим. наук. Иркутский ун-т, Иркутск, 1984
- Е.Ю.Шмидт. Дис. канд. хим. наук. Иркутский ун-т, Иркутск, 1988
- Л.Б.Кривдин. Дис. д-ра хим. наук. Иркутский ун-т, Иркутск, 1989
- М.В.Сигалов. Дис. д-ра хим. наук. Иркутский ун-т, Иркутск, 1995
- А.В.Афонин. Дис. д-ра хим. наук. Иркутский ун-т, Иркутск, 1982
- Л.М.Синеговская. Дис. д-ра хим. наук. ИрИОХ СО РАН, Иркутск, 1994
- J.M.Hay, D.Lyon. *Nature (London)*, **216**, 790 (1967)
- B.Blank, H.Fischer. *Helv. Chim. Acta*, **56**, 506 (1973)
- S.Saito. *Chem. Phys. Lett.*, **42**, 399 (1976)
- M.Rodler, A.Bauder. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4025 (1984)
- M.Rodler. *J. Mol. Spectrosc.*, **114**, 23 (1985)
- K.Kuchitsu. *J. Chem. Phys.*, **49**, 4456 (1968)
- D.R.Lide, Jr., D.Christensen. *J. Chem. Phys.*, **35**, 1375 (1961)
- Microwave Molecular Spectra*. (Eds W.Gordy, R.L.Cook). Interscience, New York, 1970
- J.L.Rippoll. *Nouv. J. Chim.*, **3**, 195 (1979)
- M.Hawkins, L.Andrews. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2523 (1983)
- M.Rodler, C.E.Blom, A.Bauder. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4029 (1984)
- B.Albrecht, M.Allan, E.Haselbach, L.Neuhaus, P.A.Carrupt. *Helv. Chim. Acta*, **67**, 216 (1984)
- G.Y.Matti, O.I.Osman, J.E.Upham, R.J.Suffolk, H.W.Kroto. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **49**, 195 (1989)
- M.Tanimoto, S.Saito. *Chem. Lett.*, 637 (1977)
- V.Almond, S.W.Charles, J.N.Macdonald, N.L.Owen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 483 (1974)
- V.Almond, S.W.Charles, J.N.Macdonald, N.L.Owen. *J. Mol. Struct.*, **100**, 223 (1983)
- M.Tanimoto, V.Almond, S.W.Charles, J.N.Macdonald, N.L.Owen. *J. Mol. Spectrosc.*, **78**, 95 (1979)
- M.Tanimoto, J.N.Macdonald. *J. Mol. Spectrosc.*, **78**, 106 (1979)
- V.Almond, R.R.Permanand, J.N.Macdonald. *J. Mol. Struct.*, **128**, 337 (1985)

41. A. Mangini. *Atti Acad. Naz. Lincei CI, Sci. Fis. Mat. Nat., Ser. 2*, **14**, 31 (1977)
42. S. Samdal, H. M. Seip. *J. Mol. Struct.*, **28**, 193 (1975)
43. W. Bouma, D. Poppinger, L. Radom. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6443 (1977)
44. W. J. Bouma, L. Radom. *J. Mol. Struct.*, **43**, 267 (1978)
45. R. H. Nobes, L. Radom, N. L. Allinger. *J. Mol. Struct.*, **85**, 185 (1981)
46. C. Plant, K. Spencer, J. N. Macdonald. *J. Mol. Struct.*, **140**, 317 (1986)
47. J. Kao. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4685 (1978)
48. J. Kao, C. Eyermann, E. Southwick, D. Leister. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5323 (1985)
49. C. Plant, J. N. Macdonald, J. E. Boggs. *J. Mol. Struct.*, **128**, 353 (1985)
50. J. N. Macdonald, N. L. Owen, M. Rosolini. *J. Mol. Struct.*, **159**, 229 (1987)
51. M. S. Groot, J. Lamb. *Proc. Soc. London, A Math. Phys. Sci.*, **242**, 36 (1957)
52. J. Mikawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **29**, 110 (1956)
53. W. H. T. Davison, G. B. Bates. *J. Chem. Soc.*, 2607 (1953)
54. G. D. Meakins. *J. Chem. Soc.*, 4170 (1953)
55. A. Kirrman, P. Chancel. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1338 (1954)
56. M. L. Brey, B. Tarrant. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6533 (1957)
57. S. W. Charles, F. C. Cullen, N. L. Owen. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 483 (1974)
58. Е. М. Попов, Г. И. Каган. *Оптика и спектроскопия*, 194 (1962)
59. M. Sakakibara, F. Inagaki, I. Haarada, T. Shimanouchi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 46 (1976)
60. P. Cahill, L. P. Gold, N. L. Owen. *J. Chem. Phys.*, **48**, 1620 (1968)
61. N. L. Owen, N. Sheppard. *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 634 (1964)
62. Е. М. Попов, Н. С. Андреев, Г. И. Каган. *Оптика и спектроскопия*, 37 (1962)
63. I. S. Ignatyev, A. N. Lasarev, M. L. Smirnov, M. L. Alpert, B. A. Trofimov. *J. Mol. Struct.*, **72**, 25 (1981)
64. B. Cadioli, E. Gallinella, U. Pincelli. *J. Mol. Struct.*, **78**, 215 (1982)
65. A. R. Katritzky, R. F. Pinzelli, R. D. Topsom. *Tetrahedron*, **28**, 3441 (1972)
66. E. Gallinella, B. Cadioli. *Chem. Phys. Lett.*, **77**, 533 (1981)
67. H. Friege, M. Klessinger. *J. Chem. Res. (S)*, 208 (1977)
68. H. Friege, M. Klessinger. *Chem. Ber.*, **112**, 1614 (1979)
69. A. A. Planckaert, J. Doucet, C. Sandorfy. *J. Chem. Phys.*, **60**, 4846 (1974)
70. N. L. Owen, N. Sheppard. *Spectrochim. Acta*, **22**, 1101 (1966)
71. N. L. Owen, N. Sheppard. *Proc. Chem. Soc.*, 264 (1963)
72. J. R. Durig, D. A. C. Compton. *J. Chem. Phys.*, **69**, 2028 (1978)
73. J. R. Durig, D. J. Gerson. *J. Mol. Struct.*, **71**, 131 (1981)
74. J. F. Sullivan, T. J. Dickson, J. R. Durig. *Spectrochim. Acta, Part A*, **42**, 113 (1986)
75. Б. А. Трофимов, А. С. Атавин, О. Н. Вылегжанин, Г. А. Калабин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1602 (1969)
76. D. B. Cunliffe-Jones. *Spectrochim. Acta*, **21**, 245 (1965)
77. Б. А. Трофимов, Н. И. Шергина, А. С. Атавин, Э. И. Косицына, А. В. Гусаров, Г. М. Гаврилова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 116 (1972)
78. Б. А. Трофимов, А. С. Атавин, А. В. Гусаров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1457 (1971)
79. Б. А. Трофимов, Н. И. Шергина, А. С. Атавин, Э. И. Косицына, А. В. Гусаров, Г. М. Гаврилова. *Журн. прикл. спектроскопии*, **14**, 282 (1971)
80. I. S. Ignatyev. *J. Mol. Struct.*, **246**, 279 (1991)
81. N. L. Owen, H. M. Seip. *Chem. Phys. Lett.*, **5**, 162 (1970)
82. Б. А. Трофимов, И. С. Емельянов, Н. Э. Ясельман, А. С. Атавин, Б. В. Прокопьев, А. В. Гусаров, Г. Н. Ванюхин, М. М. Овчинникова. *Реакц. способн. орг. соединений*, **6**, 934 (1969)
83. Б. А. Трофимов, В. Б. Модонов, Т. Н. Баженова, Б. И. Истомина, Н. А. Недоля, М. Л. Альперт, Г. Г. Ефремова, С. П. Ситникова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 89 (1979)
84. Б. А. Трофимов, В. Б. Модонов, М. Г. Воронков. *Докл. АН СССР*, **211**, 608 (1973)
85. О. А. Осипов, В. И. Минкин, А. Д. Гарновский. *Справочник по дипольным моментам*. Высшая школа, Москва, 1971
86. Л. С. Поваров. *Успехи химии*, **36**, 1533 (1967)
87. M. J. Aroney, R. J. W. Le Fevre, G. L. D. Ritchie, J. D. Saxby. *Aust. J. Chem.*, **22**, 1539 (1969)
88. Б. А. Трофимов, В. Б. Модонов, Т. Н. Баженова, Н. А. Недоля, В. В. Кейко. *Реакц. способн. орг. соединений*, **11**, 745 (1975)
89. O. N. Vylegjanin, V. B. Modonov, B. A. Trofimov. *Tetrahedron Lett.*, 2243 (1972)
90. Р. Х. Зачеславская, Л. Я. Раппопорт, Б. А. Трофимов, Г. Н. Петров. *Реакц. способн. орг. соединений*, **13**, 416 (1976)
91. J. J. Rao. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4685 (1978)
92. E. Taskinen, H. Lahteenmaki. *Tetrahedron*, **32**, 2331 (1976)
93. D. G. Lister, P. Palmieri. *J. Mol. Struct.*, **32**, 355 (1976)
94. B. Cadioli, U. Pincelli. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **68**, 991 (1972)
95. F. Bernardi, N. D. Epiotis, R. L. Yates, H. B. Schlegel. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2385 (1976)
96. I. G. John, L. Radom. *J. Mol. Struct.*, **36**, 133 (1977)
97. E. Gallinella, B. Cadioli. *J. Mol. Struct.*, **249**, 343 (1991)
98. W. Pyckhout, P. van Nuffel, C. van Alsenoy, L. van Eenden, H. J. Geise. *J. Mol. Struct.*, **102**, 333 (1983)
99. M. Leibovitch, A. J. Kresge, M. R. Peterson, I. G. Csizmadia. *J. Mol. Struct. Theochem.*, **230**, 349 (1991)
100. B. Cadioli, E. Gallinella. *J. Mol. Struct.*, **216**, 261 (1990)
101. S. W. Charles, F. C. Cullen, N. L. Owen. *J. Mol. Struct.*, **18**, 183 (1973)
102. J. M. J. M. Bijen, J. L. Derissen. *J. Mol. Struct.*, **15**, 229 (1972)
103. N. J. Koole, M. J. A. Bie, P. E. Hansen. *Org. Magn. Reson.*, **22**, 146 (1984)
104. Л. Б. Кривдин, В. В. Щербаков, А. Г. Пройдаков, Г. А. Калабин, Б. А. Трофимов, О. А. Тарасова, С. В. Амосова. *Журн. орг. химии*, **24**, 1024 (1988)
105. T. Ogata, K. Sugimoto. *J. Mol. Struct.*, **190**, 61 (1988)
106. P. C. Burgers, C. W. Worrell, M. P. Groenewege. *Spectrosc. Lett.*, **13**, 381 (1980)
107. W. Runge, W. Kosbahn. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **80**, 1330 (1976)
108. W. Runge, W. Kosbahn, J. Kroner. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **81**, 841 (1977)
109. W. Runge. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **32**, 1296 (1977)
110. W. Runge. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **33**, 932 (1978)
111. W. Runge. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **34**, 118 (1979)
112. J. Kamphuis, H. J. Bos, C. W. Worrell, W. Runge. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1509 (1986)
113. A. Rastelli, E. Gallinella, M. Burdisso. *J. Mol. Struct.*, **196**, 79 (1989)
114. S. V. Eroshchenko, L. M. Sinegovskaya, O. A. Tarasova, Yu. L. Frolov, B. A. Trofimov, I. S. Ignatyev. *Spectrochim. Acta, Part A*, **46**, 1509 (1990)
115. Н. Лазарев, И. С. Игнатьев, Т. Ф. Тенишева. *Колебания простых молекул со связями Si—O*. Наука, Ленинград, 1980
116. И. С. Игнатьев, Т. Ф. Тенишева. *Колебательные спектры и электронное строение молекул с углерод-кислородными и кремний-кислородными связями*. Наука, Ленинград, 1991
117. J. Blanc, Ch. Brecher. *J. Chem. Phys.*, **36**, 139 (1988)
118. Е. М. Попов, Г. И. Каган. *Оптика и спектроскопия*, 730 (1961)
119. B. A. Trofimov, B. A. Shainyan. In *The Chemistry of Sulfur-Containing Functional Groups*. (Eds S. Patai, Z. Rappoport) Wiley, New York, 1993. P. 659
120. R. E. Penn, R. F. Curl, Jr. *J. Mol. Spectrosc.*, **24**, 235 (1967)
121. S. Samdal, H. M. Seip. *Acta Chem. Scand.*, **25**, 1903 (1975)
122. J. L. Derissen, J. M. J. M. Bijen. *J. Mol. Struct.*, **16**, 289 (1973)
123. S. Samdal, H. M. Seip, T. Torgrimsen. *J. Mol. Struct.*, **57**, 105 (1979)
124. J. Fabian, H. Krober, R. Mayer. *Spectrochim. Acta, Part A*, **24**, 727 (1968)
125. H. Bock, C. Wagner, K. Wittel, J. Sauer, D. Seebach. *Chem. Ber.*, **107**, 1869 (1974)
126. Б. А. Трофимов, В. Б. Модонов, Ю. Л. Фролов, Е. П. Вялых, Т. Н. Баженова, Н. К. Гусарова, Г. Г. Ефремова, С. В. Амосова. *Реакц. способн. орг. соединений*, **13**, 57 (1976)
127. А. Н. Сурушкин, Ю. Л. Фролов, В. В. Тутурина, Л. М. Синеговская, Н. К. Гусарова, А. М. Васильцов, Е. Ф. Калистратова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1780 (1985)
128. Б. А. Трофимов, Ю. Л. Фролов, Л. М. Синеговская, В. Б. Модонов, Э. И. Косицына, С. В. Амосова, Н. К. Гусарова, Г. Г. Ефремова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 340 (1977)
129. В. В. Кейко, Л. М. Синеговская, Н. А. Калинина, Н. К. Гусарова, М. Л. Альперт, Б. А. Трофимов. *Журн. общ. химии*, **4**, 875 (1982)
130. A. R. Katritzky, R. F. Pinzelli, M. V. Sinnott, R. D. Topsom. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6861 (1970)

131. М.Ф.Шостаковский, А.С.Атавин, С.В.Амосова, Б.А.Трофимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1852 (1968)
132. C.Muller, W.Schafer, A.Schweig, N.Thon, H.Vermeer. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5440 (1976)
133. А.М.Панов, Г.В.Ратовский, В.И.Рахлин, Р.Г.Мирсков, М.Г.Воронков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1526 (1982)
134. O.Kajimoto, M.Kobayashi, T.Fueno. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 2316 (1973)
135. М.Е.Дяткина, Н.М.Клименко. *Журн. структ. химии*, **14**, 173 (1973)
136. G.L.Bendazzoli, F.Bernardi, P.Palmieri. *Theor. Chim. Acta*, **17**, 61 (1970)
137. M.Prochazka, T.Vondrak, J.Polakova. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **48**, 286 (1983)
138. N.D.Epiotis, S.Sarkanen, D.Bjorkquist, L.Bjorkquist, R.Yates. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4075 (1977)
139. K.M.Marstokk, H.Mollandal. *Acta Chem. Scand.*, **44**, 692 (1990)
140. В.В.Кейко, Л.М.Синеговская, Б.А.Трофимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1531 (1991)
141. D.Bond, P.R.Schleyer. *J. Org. Chem.*, **55**, 1003 (1990)
142. А.Н.Сурушкин, Л.М.Синеговская, Ю.Л.Фролов, Н.К.Гусарова, В.А.Потапов, Б.А.Трофимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1283 (1987)
143. А.Н.Сурушкин, Л.М.Синеговская, Ю.Л.Фролов, Н.К.Гусарова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2783 (1986)
144. А.Н.Сурушкин, Л.М.Синеговская, Ю.Л.Фролов, Н.К.Гусарова, В.А.Потапов. В кн. *Тез. докл. Всесоюз. конф. по химии неперелых соединений. Ч. 3*. Казань, 1986. С. 17
145. Л.М.Синеговская, В.В.Кейко, В.А.Потаров, Н.К.Гусарова, В.А.Трофимов. In *The XVth European Congress on Molecular Spectroscopy. (Abstracts of Reports)*. Sofia, 1983. P. 165
146. В.В.Кейко, Л.М.Синеговская, Н.А.Калинина, Н.К.Гусарова, В.А.Потапов. В кн. *Тез. докл. Всесоюз. конф. по химии неперелых соединений. Ч. 3*. Казань, 1986. С. 16
147. В.В.Кейко, Л.М.Синеговская, Н.А.Калинина, Н.К.Гусарова, А.А.Татарина, Б.А.Трофимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 331 (1987)
148. Л.М.Синеговская, В.В.Кейко, Н.К.Гусарова, В.А.Трофимов. In *The 11nd Soviet-Indian Symposium on Organometallic Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Irkutsk, 1989. P. 34
149. В.Г.Дашевский. *Конформации органических молекул*. Химия. Москва, 1974
150. D.G.Lister, J.N.Macdonald, N.L.Owen. *Internal Rotation and Inversion. An Introduction to Large Amplitude Motions in Molecules*. Academic Press, New York, 1978
151. *Внутреннее вращение*. (Под ред. В.Д.Орвил-Томаса). Мир, Москва, 1977
152. L.L.Borricelli, O.Bastiansen. *Acta Chem. Scand.*, **3**, 201 (1949)
153. C.Hirose, R.F.Curl, Jr. *J. Mol. Spectrosc.*, **38**, 358 (1971)
154. C.Hirose, S.Maeda. *J. Mol. Spectrosc.*, **72**, 62 (1978)
155. L.H.Coudert. *J. Mol. Spectrosc.*, **132**, 13 (1988)
156. A.D.H.Claude, A.Danti. *J. Mol. Spectrosc.*, **22**, 371 (1967)
157. B.Cadioli, B.Fortunato, E.Gallinella, P.Mirone, U.Pincelli. *Gazz. Chim. Ital.*, **104**, 369 (1974)
158. W.Pyckhout, C. van Alsenoy, H.J.Geise, B. van der Veken, G.Pieter. *J. Mol. Struct.*, **130**, 335 (1985)
159. I.G.John, L.Radom. *J. Mol. Struct.*, **39**, 281 (1977)
160. K.Sohlberg, B.L.Baker, S.P.Leary, N.W.Owen, J.C.Facelli, B.A.Trofimov. *J. Mol. Struct.*, **354**, 55 (1995)
161. B.Rozsondai, Z.E.Horvath. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1175 (1993)
162. B.Fortunato, M.G.Giorgini. *Gazz. Chim. Ital.*, **106**, 1005 (1976)
163. А.Б.Ремизов, Т.Г.Маннафов, Ф.Р.Танташева. *Журн. общ. химии*, **45**, 1402 (1975)
164. А.Б.Ремизов. *Журн. прикл. спектроскопии*, **25**, 748 (1976)
165. В.А.Трофимов, Н.К.Гусарова, А.А.Татарина, В.А.Потапов, Л.М.Синеговская, С.В.Амосова, М.Г.Воронков. *Tetrahedron*, **44**, 6739 (1988)
166. В.И.Вовна, Ф.И.Вилесов. *Успехи фотоники*. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1975
167. П.К.Пылдоя, В.А.Пальм. *Реакц. способн. орг. соединений*, **4**, 786 (1967)
168. Ф.И.Вилесов. *Успехи фотоники*. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1969
169. B.W.Levitt, L.S.Levitt. *Experientia*, **26**, 1183 (1970)
170. L.S.Levitt, B.W.Levitt. *Chem. Ind.*, 990 (1970)
171. L.S.Levitt, B.W.Levitt, C.Parkanyi. *Tetrahedron*, **28**, 3369 (1972)
172. Б.А.Трофимов, У.Х.Мельдер, Р.И.Пиквер, Е.П.Вялых, Н.А.Недоля. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2731 (1974)
173. B.J.Cocksey, J.H.D.Eland, C.J.Danby. *J. Chem. Soc. (B)*, 790 (1971)
174. J.Kroner, W.Kosbahn, W.Runge. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **81**, 826 (1977)
175. Л.М.Синеговская, С.В.Ерошенко, О.А.Тарасова, С.В.Амосова, Ю.Л.Фролов, Б.А.Трофимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 81 (1990)
176. В.К.Турчанинов, Ю.Р.Мирскова, С.В.Ерошенко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 48 (1995)
177. С.В.Ерошенко, Л.М.Синеговская, О.А.Тарасова, С.В.Амосова, Ю.Л.Фролов, Б.А.Трофимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2011 (1989)
178. В.И.Нефедов, В.И.Вовна. *Электронная структура органических и элементоорганических соединений*. Наука, Москва, 1989
179. В.К.Турчанинов, Л.М.Синеговская, С.В.Ерошенко, А.Ф.Ермиков, Б.А.Трофимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2317 (1991)
180. Б.А.Трофимов, У.Х.Мельдер, Е.П.Вялых. *Теор. эксперим. химия*, **11**, 165 (1975)
181. F.S.Chang, V.Y.Yong, J.W.Prather, K.L.Cheng. *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.*, **40**, 363 (1986)
182. S.Cradock, R.A.Whiteford. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **68**, 281 (1972)
183. Л.М.Синеговская, А.А.Татарина, Н.К.Гусарова, Б.А.Трофимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 935 (1991)
184. S.Pignataro, G. Distefano. *Chem. Phys. Lett.*, **26**, 356 (1974)
185. S.Sice. *J. Phys. Chem.*, **64**, 1573 (1960)
186. П.П.Шорыгин, М.Ф.Шостаковский, Е.Н.Прилежаева, Л.Г.Шкурина, Л.Г.Столярова, А.П.Генич. *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 1571 (1961)
187. M.Prochazka, V.Palecek. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **32**, 3149 (1967)
188. Ю.Л.Фролов, Л.М.Синеговская, Н.К.Гусарова, О.А.Засядко, С.В.Амосова, Б.А.Трофимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 458 (1975)
189. Ю.Л.Фролов, Л.М.Синеговская, Н.К.Гусарова, С.В.Амосова, Б.А.Трофимов. *Журн. прикл. спектроскопии*, **27**, 860 (1977)
190. Г.В.Ратовский, А.М.Панов, А.Н.Мирскова, А.В.Мартынов, М.Г.Воронков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1748 (1979)
191. Л.М.Синеговская, Ю.Л.Фролов, Н.К.Гусарова, В.А.Потапов, Б.А.Трофимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 115 (1985)
192. Л.М.Синеговская, В.К.Турчанинов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2080 (1992)
193. H.Lami. *Chem. Phys. Lett.*, **48**, 447 (1977)
194. L.B.Clark, W.T.Simpson. *J. Chem. Phys.*, **43**, 3666 (1965)
195. Г.Герцберг. *Электронные спектры и строение многоатомных молекул*. Мир. Москва, 1969
196. J.D.Scott, G.C.Causley, B.R.Russell. *J. Chem. Phys.*, **59**, 6577 (1973)
197. В.К.Турчанинов, Л.М.Синеговская, Б.А.Трофимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 831 (1994)
198. П.П.Шорыгин, Т.Н.Шкурина, М.Ф.Шостаковский, Е.П.Грачева. *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 1011 (1961)

SPATIAL AND ELECTRONIC STRUCTURE OF VINYL- AND ALLENYL-CHALCOGENIDES

L.M.Sinegovskaya, B.A.Trofimov*Irkutsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences**1, Ul. Favorskogo, 664033 Irutsk, Russian Federation, Fax +7(395-2)35-6046*

Alkyl vinyl chalcogenides are characterised by a complex pattern of rotational isomerism and have several types of stable conformers. The peculiarities of conformational structure of these compounds can be understood only by consideration of the whole set of steady states. Conformational analysis of divinyl chalcogenides gives evidence that the surface of potential energy of internal rotation is not to be regarded as simply a source of information on rotational isomerism, but rather as a tool of search for steady states corresponding to certain ranges of changing the inner molecular coordinates. Main patterns of the orbital structure of allenyl ethers and vinyl chalcogenides have been discussed, including the poor dependence of both the structure and relative array of upper occupied π -MO of alkyl vinyl chalcogenides on the nature of heteroatom and the structure of alkyl substituent. The low energy excited state of σ -symmetry presents a common feature of vinyl chalcogenides. The π -symmetry excited states of these compounds are located on the energy scale invariably above than the σ -symmetry states.

Bibliography — 198 references.

Received 25th April 1996