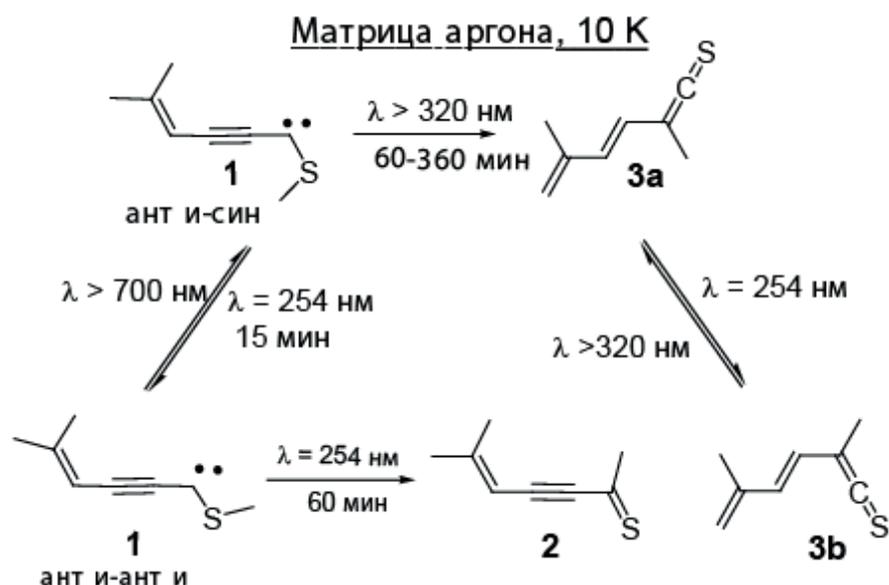


ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ (4-МЕТИЛПЕНТ-3-ЕН-1-ИНИЛ)МЕТИЛТИОКАРБЕНА И ЕГО ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В АРГОНОВОЙ МАТРИЦЕ

Баскир Э.Г., Гвоздев В.Д., Шаврин К.Н., Егоров М.П.

ФГБУН институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: bas@ioc.ac.ru, agbaskir@gmail.com

(4-Метилпент-3-ен-1-инил)метилтиокарбен ($\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{MeS})\text{C}\cdot$) (1) был получен УФ-фотолизом ($\lambda \sim 350$ нм) 3,3-диметил-5-метилтиоэтинил-3Н-пиразола и последующим облучением светом с $\lambda > 490$ в матрице Ar при 10К. Сравнение данных ИК-спектроскопии с результатами квантово-химических расчетов (B3LYP/ug-cc-PVTZ) позволило установить, что карбен 1 имеет основное синглетное состояние с локализацией неспаренных спинов на атоме углерода в α -положении к метилтио-фрагменту.



Кратковременный (15 мин) УФ-фотолиз этого карбена светом с $\lambda \sim 254$ нм приводит к его изомеризации из более стабильного анти-син ротамера в анти-анти ротамер. При дальнейшем облучении при $\lambda \sim 700$ нм анти-син форма частично восстанавливается. При длительном облучении исследуемого карбена светом с $\lambda \sim 254$ нм образуется фотохимически стабильный тиокетон ($\text{Me}(\text{C}=\text{S})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CMe}_2$) (2), тогда как облучение при $\lambda > 320$ нм приводит к образованию лабильных тиокетенов ($\text{S}=\text{C}=\text{C}(\text{S}=\text{C}(\text{Me})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CMe}=\text{CH}_2)$) (3a,3b).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-03-01037a.