

Сильвия РАНГ, Э. МЯРТИНСОН

ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРODOB

3. Нормальные алкины C_8-C_{14}

Silvia RANG, E. MARTINSON. KÜLASTUMATA SÜSIVESINIKE IONISATSIOONI POTENTSIAALID.
3. *n*-ALKÜÜNID C_8-C_{14}

Silvia RANG, E. MARTINSON. IONIZATION POTENTIALS OF UNSATURATED HYDROCARBONS.
3. *n*-ALKYNES C_8-C_{14}

В гомологическом ряду *n*-алкинов ранее изучены низшие члены до C_8 —2- и 3-нонины, 3- и 5-децины, 6-додecin и 7-тетрадецин [1-4]. В данной работе исследованы высшие изомеры C_8-C_{14} (табл. 1).

Как следует из данных табл. 1, потенциалы ионизации (ПИ) *n*-алкинов определяются главным образом степенью замещения при тройной связи, меньшее влияние на ПИ оказывают длина заместителя и число атомов углерода в молекуле (*n*). Удлинение углеродной цепи от C_8 до C_{10} (при данном положении тройной связи) приводит к весьма незначительному (0,05 эв) уменьшению ПИ *n*-алкинов. ПИ *n*-алкинов выше C_{10} практически независимы от *n*.

Таблица 1

Первые адиабатические ПИ *n*-алкинов C_8-C_{14} , эв

Соединения	Положение тройной связи						
	1	2	3	4	5	6	7
Октины	9,95	9,31	9,22	9,20			
Нонины	9,93	9,32	9,20	9,17±0,03			
Децины	9,91	9,30	9,19	9,17	9,14		
Ундецины	9,90	9,28	9,17	9,13	9,11		
Додeciны	9,90	9,29	9,17	9,14±0,03	9,09±0,03	9,06±0,03	
Тридецины	9,90	9,28	9,14±0,03	9,07±0,03	9,09±0,03	9,05	
Тетрадецины	9,89	9,26±0,03	9,17	9,11±0,03	9,10±0,03	9,09±0,02	9,03±0,04

Погрешность измерения ±0,02 эв, если не обозначено иначе. Литературные данные для 1-октина: 10,00±0,01 эв [1, 2]; 2-октина: 9,31±0,01 эв [1, 2]; 9,302±0,005 эв [4]; 3-октина: 9,23±0,01 эв [1, 2], 9,222±0,005 эв [4]; 4-октина: 9,20±0,01 эв [1, 2], 9,196±0,005 эв [4]; 2-нонина: 9,289±0,005 эв [4]; 3-нонина: 9,202±0,005 эв [4]; 3-децина: 9,190±0,005 эв [4]; 5-децина: 9,125±0,005 эв [4]; 6-додeciна: 9,090±0,005 эв [4]; 7-тетрадецина: 9,067±0,005 эв [4].

Таблица 2

Снижение ПИ *n*-алкинов при перемещении тройной связи к центру молекулы (средние значения для C₄—C₁₄), эВ

Положение тройной связи в молекуле					
1 → 2	2 → 3	3 → 4	4 → 5	5 → 6	6 → 7
0,62	0,11	0,04	0,02	0,03	0,02—0,04

По мере перемещения тройной связи к центру молекулы ПИ *n*-алкинов уменьшаются (табл. 1), величины спада при этих переходах убывают в таком же порядке (табл. 2). Наивысшими значениями ПИ (9,89—9,95 эВ) обладают 1-алкины. Замещение водорода у углерода тройной связи метильным радикалом (переход от 1-алкинов к 2-алкинам, т. е. от монозамещенных ацетиленов к двухзамещенным) приводит к наибольшему снижению ПИ (0,62 эВ). Это обусловлено большим индукционным влиянием метильной группы. Введение этильного радикала вместо метильного (переход от 2-алкинов к 3-алкинам) обуславливает значительно меньшее снижение ПИ (0,11 эВ). Для остальных переходов (от 3-алкинов к 4-алкинам и т. д., см. табл. 2) характерны весьма незначительные и близкие величины снижения ПИ (0,02—0,04 эВ). Приведенные результаты согласуются с известными закономерностями уменьшения ПИ при увеличении симметрии молекул и числа алкильных заместителей у кратной связи [5—7]. Электронодонорные алкильные группы увеличивают электронную плотность при кратной связи, способствуют лучшей компенсации электронного дефицита в ионе, увеличивают его стабильность и приводят к понижению ПИ молекулы. При равных *n* и положении кратной связи в молекуле ПИ *n*-алкенов ниже [8], чем ПИ *n*-алкинов, что свидетельствует о более легкой ионизации *n*-алкенов. Этим и обусловлена более высокая по сравнению с *n*-алкинами (тройной связи) реакционная способность *n*-алкенов (двойной углерод—углеродной связи) по отношению к электрофильным реагентам.

Методика работы описана в [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Гурвич Л. В., Карачевцев Г. В., Кондратьев В. Н., Лебедев Ю. А., Медведев В. А., Потапов В. К., Ходеев Ю. С., Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, М., 1974.
2. Виллем Я. Я., Пиквер Р. И., Сакс О. В., Мат. III Всесоюз. конф. по спектроскопии вакуумного ультрафиолета и взаимодействию излучения с веществом, Харьков, 1972.
3. Вилесов Ф. И., Успехи фотоники, сб. 1, 5 (1969).
4. Carlier, P., Dubois, J. E., Masclet, P., Mouvier, G., J. Electron Spectrosc. and Related Phenomena, 7, 55 (1975).
5. Полякова А. А., Хмельницкий Р. А., Введение в масс-спектрометрию органических соединений, М.—Л., 1966.
6. Demeo, D. A., El-Sayed, M. A., J. Chem. Phys., 52, 2622 (1970).
7. Masclet, P., Grosjean, D., Mouvier, G., Dubois, J., J. Electron Spectrosc. and Related Phenomena, 2, 225 (1973).
8. Ранг С., Мяртинсон Э., Мюрисепп М., Изв. АН Эст. ССР, Хим. Геол., 23, 352 (1974).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
1/VII 1976