

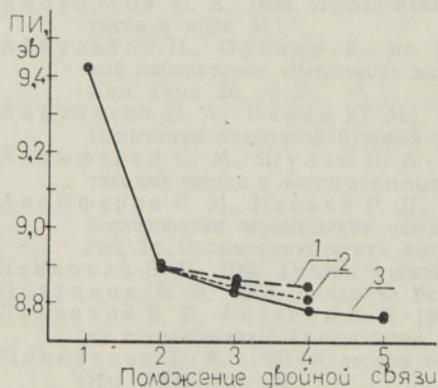
Сильвия РАНГ, Э. МЯРТИНСОН, М. МЮРИСЕПП

ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ1. Нормальные алкены C_8-C_{10} SILVIA RANG, E. MARTINSON, M. MURISEPP. KÜLLASTUMATA SÜSIVESINIKE IONISATSIOONI-
POTENTSIAALID. 1. *n*-ALKEENID C_8-C_{10} SILVIA RANG, E. MARTINSON, M. MURISEPP. IONIZATION POTENTIALS OF UNSATURATED
HYDROCARBONS. 1. *n*-ALKENES C_8-C_{10}

Первые адиабатические потенциалы ионизации (ПИ) служат теоретически важными характеристиками, соответствующими приблизительно энергии высшей занятой молекулярной орбитали [1]. Центр ионизации в молекуле непредельных углеводородов локализован в области двойной или тройной связи и изменение ПИ при введении алкильных групп определяется в основном индукционным эффектом заместителя [2, 3]. Это позволяет на основании закономерностей изменения ПИ уточнять и проверять существующие представления о природе индукционного эффекта.

В литературе мало данных о потенциалах ионизации непредельных углеводородов. Изучены низкокипящие соединения (главным образом до C_7 , *n*-1-алкены до C_{10}) и установлены в основном чисто эмпирические корреляции между структурой и ПИ [2-11]. Л. С. Левит с сотр. [9] установил, что ПИ алкенов C_2-C_6 зависят линейно от индукционных

констант заместителей ($\Sigma\sigma_I$) и показали возможность теоретического расчета энергии ионизации простым методом ХМО. В настоящей работе с целью выявления закономерностей изменения адиабатических ПИ более высококипящих изомеров изучены *n*-алкены C_8-C_{10} (таблица).



Зависимость первых адиабатических потенциалов ионизации от положения двойной связи в молекуле *n*-алкенов C_8-C_{10} . 1 — *n*-октены, 2 — *n*-нонены, 3 — *n*-децены.

Из данных таблицы следует, что ПИ *n*-алкенов C_8-C_{10} определяются положением двойной связи и мало зависят от числа атомов углерода в молекуле (*n*). Значения ПИ у всех исследованных 1-изомеров 9,41—9,42 и 2-изомеров — 8,90—8,91 эв. У 3- и 4-изомеров наблюдается не-

Первые адиабатические потенциалы ионизации *n*-алкенов C₈—C₁₀

Соединение	Потенциал ионизации, эв			Средняя относительная ошибка расчета, %	
	экспериментальный	расчитан по уравнениям (1), (3) или (5)	расчитан по уравнениям (2), (4) или (6)	по уравнениям (1), (3) или (5)	по уравнениям (2), (4) или (6)
1-Октен	9,427±0,006	9,423	9,423	0,04	0,05
<i>цис</i> -2-Октен	8,913±0,009	8,937	8,938	0,27	0,28
<i>транс</i> -2-Октен	8,913±0,006	8,937	8,938	0,27	0,28
<i>цис</i> -3-Октен	8,859±0,008	8,842	8,836	0,19	0,26
<i>транс</i> -3-Октен	8,854±0,006	8,842	8,836	0,14	0,20
<i>цис</i> -4-Октен*	8,836±0,006	8,831	8,836	0,05	0,00
<i>транс</i> -4-Октен*	8,836±0,006	8,831	8,836	0,05	0,00
1-Нонен	9,42 ±0,01	9,415	9,416	0,00	0,00
<i>цис</i> -2-Нонен	8,90 ±0,01	8,926	8,925	0,29	0,28
<i>транс</i> -2-Нонен	8,90 ±0,01	8,926	8,925	0,29	0,28
<i>цис</i> -3-Нонен	8,84 ±0,01	8,830	8,824	0,11	0,18
<i>транс</i> -3-Нонен	8,84 ±0,01	8,830	8,824	0,11	0,18
<i>цис</i> -4-Нонен	8,801±0,01	8,798	8,806	0,03	0,06
<i>транс</i> -4-Нонен	8,809±0,01	8,798	8,806	0,12	0,03
1-Децен	9,417±0,006	9,415	9,416	0,02	0,01
<i>цис</i> -2-Децен	8,899±0,010	8,914	8,910	0,17	0,12
<i>транс</i> -2-Децен	8,903±0,005	8,914	8,910	0,12	0,08
<i>цис</i> -3-Децен	8,832±0,009	8,816	8,806	0,18	0,29
<i>транс</i> -3-Децен	8,830±0,006	8,816	8,806	0,16	0,27
<i>цис</i> -4-Децен	8,784±0,004	8,784	8,789	0,00	0,06
<i>транс</i> -4-Децен	8,782±0,004	8,784	8,789	0,02	0,08
<i>цис</i> -5-Децен*	8,773±0,006	8,762	8,770	0,13	0,03
<i>транс</i> -5-Децен*	8,762±0,012	8,762	8,770	0,00	0,10

Примечание.* — Данные литературы для *цис*- и *транс*-4-октенов: 8,841±0,005 эв; 8,830±0,005 эв [11]; для *цис*- и *транс*-5-деценов: 8,766±0,005 эв, 8,760±0,005 эв [11].

значительное снижение ПИ (примерно на 0,02—0,05 эв) при увеличении *n*, что связано, по-видимому, с улучшением компенсации электронного дефицита положительно заряженного углеродного атома в последних (рисунок). ПИ убывают при перемещении двойной связи к центру углеродной цепи. Наибольший спад (~0,5 эв) наблюдается при переходе от 1-изомера к 2-изомеру (рисунок); при перемещении двойной связи из положения 2 к центру величина спада резко убывает. Значения ПИ не зависят от геометрической конфигурации молекулы. Это соответствует данным, опубликованным для *цис*- и *транс*-2-бутенов [2, 9].

Линейные зависимости экспериментальных значений ПИ от полярных и индукционных констант заместителей ($\Sigma\sigma^*$ и $\Sigma\sigma_I$ [9, 10]) описываются:

$$\text{для } n\text{-октенов} \quad \text{ПИ} = 10,057 + 10,567 \Sigma\sigma_I, \quad (1)$$

$$\text{ПИ} = 9,063 + 0,987 \Sigma\sigma^*, \quad (2)$$

$$\text{для } n\text{-ноненов} \quad \text{ПИ} = 10,053 + 10,632 \Sigma\sigma_I, \quad (3)$$

$$\text{ПИ} = 9,051 + 1,001 \Sigma\sigma^*, \quad (4)$$

$$\text{для } n\text{-деценов} \quad \text{ПИ} = 10,067 + 10,880 \Sigma\sigma_I, \quad (5)$$

$$\text{ПИ} = 9,041 + 1,041 \Sigma\sigma^*. \quad (6)$$

Эти уравнения для $\Sigma\sigma_I$ близки к уравнению $\text{ПИ} = 10,260 + 11,586 \Sigma\sigma_I$, приведенному для алкенов C₂—C₆ [9] и могут быть применены для расчета ПИ.

ПИ были определены методом фотоионизации на несколько видоизмененной аппаратуре, описанной в [12]. Для расчета уравнений регрессионных линий на ЭВМ 1010В применялись средние значения десяти измерений ПИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стрейтвизер Э., Теория молекулярных орбит, М., 1965.
2. Вилесов Ф. И., Успехи фотоники, 1, 5 (1969).
3. Аюпян М. Е., ЖФХ, № 44, 2918 (1970).
4. Winters R. E., Collins J. H., JACS, 90, 1235 (1968).
5. Demeo D. A., El-Sayed M. A., J. Chem. Phys., 52, 2622 (1970).
6. Remane H., Graefe J., Herzschuh R., Z. Chem., 12, 194 (1972).
7. Praet M.-Th., OMS, 4, 65 (1970).
8. Demeo D. A., Yencha A. J., J. Chem. Phys., 53, 4536 (1970).
9. Levitt L. S., Levitt B. W., Párkányi C., Tetrahedron, 28, 3369 (1972).
10. Levitt L. S., Levitt B. W., J. Org. Chem., 37, 332 (1972).
11. Masclet W., Grosjean D., Mouvier G., Dubois J., J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2, 225 (1973).
12. Пылдоя П., Мяртинсон Э., Изв. АН ЭССР, Физ.-матем., 22, 71 (1973).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
19/III 1974

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 23. KÕIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1974. NR. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 23
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1974. № 4

УДК 541.14 : 547.51

Сильвия РАНГ, П. ПЫЛДОЯ, А. ТАЛВАРИ

ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

2. Монозамещенные циклопентеновые и циклогексеновые углеводороды

Silvia RANG, P. PÕLDOJA, A. TALVARI. KÜLLASTUMATA SÕSIVESINIKE IONISATSIOONIPOTENTIAALID. 2. MONOASENDATUD TSÜKLOPENTEENID JA TSÜKLOHEKSEENID

Silvia RANG, P. PÕLDOJA, A. TALVARI. IONIZATION POTENTIALS OF UNSATURATED HYDROCARBONS. 2. MONOSUBSTITUTED CYCLOPENTENES AND CYCLOHEXENES

В гомологических рядах циклопентеновых (ЦП) и циклогексеновых (ЦГ) углеводородов ранее изучены циклопентен, 1-метил-1-циклопентен, циклогексен, 1-, 3- и 4-метил-1-циклогексены и 4-винил-1-циклогексен [1-5]. В настоящей работе обсуждаются результаты определения первых адиабатических потенциалов ионизации (ПИ) монозамещенных ЦП и ЦГ C_6-C_{13} и некоторых *n*-алкилциклопентанов и *n*-алкилциклогексанов C_6-C_{11} (табл. 1 и 2). Методика исследования описана в предыдущих сообщениях [6, 7].