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. Акопян 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. KÖIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1974, NR. 4

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

https://doi.org/10.3176/chem.geol.1974.4.11

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 SÜSIVESINIKE IONISATSIOONIPOTENTSIAALID. 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 *н*-алкилциклопентанов и *н*-алкилциклогексанов C_6—C_{11} (табл. 1 и 2). Методика исследования описана в предыдущих сообщениях [6, 7].

Первые адиабатические потенциалы ионизации монозамещенных циклопентеновых и циклогексеновых углеводородов

Соединения	ПИ, *эв*	Соединения	ПИ, *эв*
Циклопентен	9,02±0,01	Циклогексен	8,94±0,01
1-Метил-1-циклопентен	8,60±0,01	1-Метил-1-циклогексен	8,67±0,02 [2]
1-Этил-1-циклопентен	8,53±0,01	1-Этил-1-циклогексен	8,48±0,01
1-*н*-Пропил-1-циклопентен	8,48±0,01	1-*н*-Пропил-1-циклогексен	8,43±0,01
1-*н*-Бутил-1-циклопентен	8,45±0,01	1-*н*-Бутил-1-циклогексен	8,41±0,01
1-*н*-Пентил-1-циклопентен	8,45±0,02	1-*н*-Пентил-1-циклогексен	8,37±0,02
1-*н*-Гексил-1-циклопентен	8,43±0,01	1-*н*-Гексил-1-циклогексен	8,37±0,03
1-*н*-Гептил-1-циклопентен	8,41±0,03 (70°)	1-*н*-Гептил-1-циклогексен	8,37±0,02 (70°)
1-Изобутил-1-циклопентен	8,44±0,01	1-Изобутил-1-циклогексен	8,40±0,01
1-Изопентил-1-циклопентен	8,44±0,02	1-Циклогексил-1-циклогексен	8,30±0,01 (70°)
1-Аллил-1-циклопентен	8,60±0,01	1-Аллил-1-циклогексен	8,49±0,01
1-Бензил-1-циклопентен	8,47±0,02	1-Фенил-1-циклогексен	7,96±0,02 (70°)
3-Метил-1-циклопентен	8,95±0,01	3-Метил-1-циклогексен	8,89±0,01
3-Этил-1-циклопентен	8,88±0,01	3-Этил-1-циклогексен	8,83±0,01
3-*н*-Пропил-1-циклопентен	8,84±0,02	3-*н*-Пропил-1-циклогексен	8,80±0,01
3-*н*-Бутил-1-циклопентен	8,83±0,02	3-*н*-Бутил-1-циклогексен	8,80±0,02
3-*н*-Пентил-1-циклопентен	8,84±0,02	3-*н*-Гексил-1-циклогексен	8,78±0,01 (70°)
3-*н*-Гексил-1-циклопентен	8,84±0,02	3-*н*-Гептил-1-циклогексен	8,78±0,01 (70°)
3-Изопропил-1-циклопентен	8,81±0,02	3-Изобутил-1-циклогексен	8,77±0,02
3-Изопентил-1-циклопентен	8,83±0,02	3-*втор*-Бутил-1-циклогексен	8,74±0,02
3-Аллил-1-циклопентен	8,89±0,02	3-Циклогексил-1-циклогексен	8,68±0,01 (70°)
3-Фенил-1-циклопентен	8,62±0,01	3-Аллил-1-циклогексен	8,83±0,02
		3-Фенил-1-циклогексен	8,57±0,01 (70°)
		4-Метил-1-циклогексен	8,91±0,01
		4-Этил-1-циклогексен	8,88±0,01
		4-*н*-Бутил-1-циклогексен	8,85±0,02

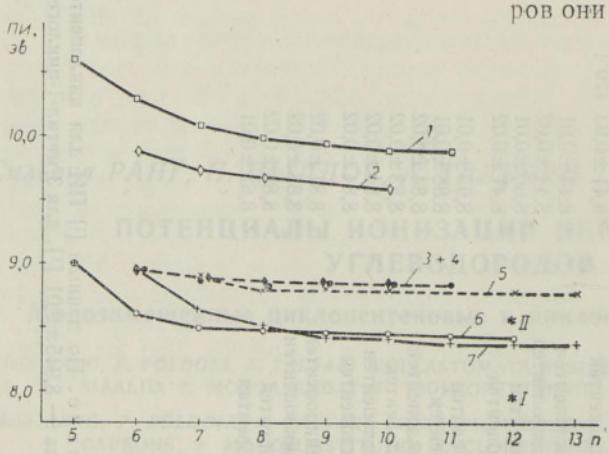
Примечание. По данным [1] ПИ для циклопентена 9,01±0,01, по данным [5] для 1-метил-1-циклопентена — 9,55±0,01; для циклогексена — 8,945±0,01 [1], для 3-метил-1-циклогексена — 8,94±0,03 [2] и для 4-метил-1-циклогексена — 8,92±0,02 [2].

Из результатов данной работы (рисунок) вытекает, что значения ПИ исследованных *н*-алкильных производных цикланов определяются в основном размером цикла, а цикленов — положением заместителя по отношению к двойной связи и убывают в следующем порядке: *н*-алкилциклопентаны (9,9—10,3 *эв*) > *н*-алкилциклогексаны (9,5—9,8 *эв*) > 3-*н*-аклилзамещенные ЦП и ЦГ и 4-*н*-алкилциклогексены (8,8—9,0 *эв*) > 1-замещенные ЦП и ЦГ (8,4—8,7 *эв*). Более низкие значения ПИ *н*-алкилциклогексанов по сравнению с ПИ *н*-алкилциклопентанов обусловлены большей стабильностью ионов с шестичленным кольцом. Кратная связь в цикле благоприятствует элиминированию электрона, стабилизации иона и приводит к понижению ПИ. Наличие заместителя у двойной связи (1-изомеры) ведет к увеличению электронной плотности на ней и приводит к дополнительному снижению ПИ (на 0,35—0,41 *эв* по сравнению с 3-изомерами), что согласуется с ранее известной закономерностью об уменьшении ПИ при увеличении числа заместителей у двойной связи [3]. При равном числе атомов углерода в молекуле значения ПИ соответствующих 1-*н*-алкилзамещенных, как и 3-*н*-алкилзамещенных ЦП и ЦГ близки и не зависят от размера цикла. 3- и 4-*н*-Алкил-1-циклогексены имеют близкие значения ПИ, у 4-изомеров они немного (на 0,05 *эв*) выше.

Таблица 2

Первые адиабатические потенциалы ионизации *н*-алкилциклопентанов и *н*-алкилциклогексанов

Соединение	ПИ, *эв*
Циклопентан	10,55±0,03
Метилциклопентан	10,34±0,04
Этилциклопентан	10,12±0,02
н-Пропилциклопентан	10,00±0,04
н-Бутилциклопентан	9,95±0,03
н-Пентилциклопентан	9,91±0,05
н-Гексилциклопентан	9,90±0,03
Циклогексан	9,89±0,01
Метилциклогексан	9,76±0,03
Этилциклогексан	9,67±0,02
н-Бутилциклогексан	9,57±0,03
Изопропилциклогексан	9,55±0,03
Изобутилциклогексан	9,54±0,03
Втор. бутилциклогексан	9,51±0,03



Зависимость первых адиабатических потенциалов ионизации *н*-алкилциклопентанов (*1*), *н*-алкилциклогексанов (*2*), 3-*н*-алкил-1-циклопентенов (*3*) и 4-*н*-алкил-1-циклогексенов (*4*), 3-*н*-алкил-1-циклогексенов (*5*), 1-*н*-алкил-1-циклопентенов (*6*) и 1-*н*-алкил-1-циклогексенов (*7*) от числа атомов углерода в молекуле *n*. I — 1-фенил-1-циклогексен, II — 3-фенил-1-циклогексен.

Разветвление боковой цепи не оказывает заметного влияния на потенциалы ионизации ЦП и ЦГ. Циклический заместитель (циклогексил, фенил) на месте соответствующего *н*-алкильного стабилизует образующиеся ионы и приводит к уменьшению ПИ. Значительное влияние на ПИ имеет фенильная группа, оно наибольшее в положении 1. Введение аллильной группы вместо *н*-пропильной несколько повышает ПИ молекул ЦП и ЦГ (табл. 1).

В исследованных гомологических рядах аналогично многим другим классам органических соединений [3] ПИ убывают с увеличением

числа атомов углерода (n) в молекуле. Однако величина спада ПИ, которая наибольшая при переходе от первого члена ряда ко второму, уменьшается по мере увеличения n, и при $n \geqslant 8$—9 значения ПИ для ЦП и ЦГ мало изменяются. Для 3-*н*-алкилциклопентенов и -циклогексенов и 4-*н*-алкилциклогексенов характерно незначительное изменение ПИ в зависимости от n и для первых членов ряда.

Линейные зависимости между индукционными константами заместителей ($\Sigma\sigma_I$) [8] и экспериментальными значениями ПИ описываются следующими уравнениями:

для 1-*н*-алкил-1-циклопентенов C_7—C_9 — $ПИ = 11{,}034 + 16{,}052\,\Sigma\sigma_I$,

для 1-*н*-алкил-1-циклогексенов C_8—C_{10} — $ПИ = 10{,}823 + 14{,}210\,\Sigma\sigma_I$.

Средняя относительная ошибка расчета ПИ по этим уравнениям составляет 0,03%.

Наклон регрессионной линии показывает чувствительность реакционного центра (π-связи) к влиянию заместителя [8]. Значения для *н*-алкилзамещенных ЦП и ЦГ близки, π-электроны шестичленного цикла несколько менее чувствительны к влиянию заместителя. Данные настоящей и предыдущей [7] работы показывают, что 3-замещенные *н*-алкилциклопентеновые и -циклогексеновые углеводороды и нормальные 3- и 4-алкены C_8—C_{10} имеют весьма близкие значения ПИ (различия составляют лишь 0,01—0,06 *эв*).

ЛИТЕРАТУРА

1. Вилесов Ф. И., Успехи фотоники, **1**, 5 (1969).
2. Winters R. E., Collins J. H., JACS, **90**, 1235 (1968).
3. Demeo D. A., El-Sayed M. A., J. Chem. Phys., **52**, 2622 (1970).
4. Remane H., Graefe J., Herzschuh R., Z. Chem., **12**, 194 (1972).
5. Praet M.-Th., OMS, **4**, 65 (1970).
6. Пылдоя П., Мяртинсон Э., Изв. ЭССР, Физ.-мат., **22**, 71 (1973).
7. Ранг С., Мяртинсон Э., Мюрисепп М., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **23**, 352 (1974).
8. Levitt L. S., Levitt B. W., Párkányi C., Tetrahedron, **28**, 3369 (1972).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
19/III 1974