

УДК 541.14 : 537.561 : 547.28

П. ПЫЛДОЯ, Т. ВИЙК

## ВЫЧИСЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ИОНИЗАЦИИ ПО ЧИСЛУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МЕЖДУ СТРУКТУРНЫМИ ЕДИНИЦАМИ

### 2. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

(Представил Я. Эйнасто)

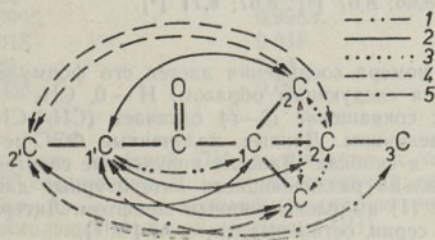
Первый потенциал ионизации (ПИ) альдегидов и кетонов связан с удалением  $2p$  электрона кислорода из карбонильной группы. Измерения адиабатического ПИ проведены многими учеными по методу фотоионизации (ФИ) [1-3] и фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) [4-6]. Некоторые простые соединения исследованы спектроскопическим методом. Нам известны ПИ для 38 соединений, которые в виде 122 определений представлены в табл. 1. У некоторых соединений (№ 5, 15, 16, 24 в табл. 1) различия в величинах ПИ, полученных разными авторами, достигают порядка 0,2 эВ, однако результаты основных работ [1, 4, 5] совпадают с точностью до 0,02 эВ.

Количественное описание изменения ПИ в зависимости от строения соединения проводится полуэмпирическими методами самосогласованного поля (ССП) молекулярной орбитали (МО) расчета с использованием приближений ЧПДП [5, 6] и ППДП [7], а также в виде разных корреляций как с  $\delta^*$  [3, 5, 8], так и с ПИ других классов соединений [4, 9]. Более общий характер имеют пятипараметровая линейная зависимость ПИ от констант реакционной кинетики и структуры [10] и метод учитывания влияния заместителей с экспоненциальной зависимостью [9]. В [11] приведен метод параметризации изменения ПИ у алкинов по числу формальных взаимодействий углеродных атомов с центром ионизации и между собой.

С помощью регрессионного анализа методом наименьших квадратов всех приведенных в табл. 1 величин ПИ в рамках более расширенного уравнения найдено, что описанию ПИ альдегидов и кетонов удовлетворяет десятипараметровое уравнение (1).

$$\text{ПИ} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_{10}x_{10}, \quad (1)$$

где  $x_1, x_2, \dots, x_5$  — число формальных взаимодействий центра ионизации —СО— с атомами углерода в первой, второй, ... и пятой позициях (см. схему). Эти числа взаимодействий совпадают с числами углеродных атомов в этих позициях:



- $x_6$  — число взаимодействий между первыми атомами углерода в обоих заместителях (на схеме — 1);  
 $x_7$  — число взаимодействий между первыми и вторыми атомами углерода в заместителях (на схеме — 2);  
 $x_8$  — число  $\alpha$ -разветвленности (на схеме — 3);  
 $x_9$  — число взаимодействий между вторыми атомами в обоих заместителях (на схеме — 4);  
 $x_{10}$  — число взаимодействий между первыми и третьими атомами углерода в заместителях (на схеме — 5).

Таблица 1

Первые адиабатические ПИ альдегидов и кетонов R—CO—R' и сравнение их с данными, полученными по уравнению (1), эВ

1. 0 — 0; (10,87) [1]; с: 10,874, 10,88; **10,88**; (10,88); 10,885 [5]; (10,90).
2. 0 — 1; с: 10,19; (10,20); (10,20); 10,20; 10,20; 10,21; **10,21**; (10,21) [1]; (10,22); (10,22); 10,22 [4]; 10,227 [5]; (10,23); 10,24
3. 0 — 2; 9,953 [5]; **9,96**; 9,97 [4]; (9,98) [1]; 9,99.
4. 0 — 3; **9,73** [4]; 9,836 [5]; **9,84**; (9,86) [1].
5. 0 — 4; **9,65** [6]; 9,748 [5]; **9,77**; 9,77 [4]; **9,82** [1].
6. 0 — 5; **9,62** [6]; 9,722 [5]; **9,73**.
7. 0 — 6; **9,65** [6].
8. 0 — i3; 9,69 [4]; 9,705 [5]; **9,72**; 9,74 [1].
9. 0 — i4; 9,68 [4]; 9,697 [5]; **9,71**; 9,71 [1].
10. 0 — s4; 9,59 [5]; **9,60**.
11. 0 — t4; 9,50 [5]; **9,50**; 9,51 [4].
12. 0 — CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; **9,58**; 9,61 [5].
13. 1 — 1; (9,69) [1]; (9,694); (9,70); с: 9,705; 9,709 [5]; с: 9,71; (9,71); **9,71**; 9,71 [4]; 9,71, 9,71, 9,72, **9,75**.
14. 1 — 2; **9,50**; 9,52; 9,529 [5]; (9,53) [1]; 9,53; 9,54 [4]; (9,54) [3].
15. 1 — 3; **9,28** [6]; 9,383 [5]; (9,39) [1]; 9,40 [4]; **9,41**; (9,47) [3].
16. 1 — 4; **9,24** [6]; 9,331 [5]; (9,34) [1]; **9,35**; 9,36 [4]; (9,44) [3].
17. 1 — 5; **9,18** [6]; 9,298 [5]; **9,31**; (9,33) [1].
18. 1 — 7; **9,31**; 9,32 [4].
19. 1 — 8; (9,40) [3].
20. 1 — 9; **9,31**; 9,29 [4].
21. 1 — i3; 9,298 [5]; 9,30; 9,30 [4]; **9,31**; 9,32 [1].
22. 1 — i4; 9,296 [5]; 9,30 [1]; **9,32**; 9,34 [4]; **9,42**.
23. 1 — s4; 9,209 [5]; **9,21**.
24. 1 — t4; **8,88**; 9,11; 9,117 [5]; **9,12**; 9,14 [4]; (9,17) [1]; (9,18) [3]; 9,24.
25. 1 — i5; **9,28**; 9,284 [5].
26. 1 — CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 9,226 [5]; **9,23**.
27. 1 — C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; 9,019 [5]; **9,03**.
28. 2 — 2; **9,22** [6]; 9,309 [5]; **9,31**; **9,31**; 9,31 [4]; (9,32) [1].
29. 2 — 3; **9,12** [6].
30. 2 — 4; **9,02** [6]; **9,15**; 9,15 [4].
31. 2 — i3; 9,098 [5]; **9,13**.
32. 2 — t4; **8,96**; (8,98).
33. 3 — 3; **9,04** [6]; 9,10 [5]; (9,12); **9,13**; **9,15** [4].
34. 3 — 4; **9,07**; 9,10 [3].
35. i3 — i3; 8,94; 8,947 [5]; **8,96**; 8,96 [4].
36. i3 — t4; 8,797 [5]; **8,80**; (8,82).
37. i4 — i4; **8,95**; 8,98 [5]; **9,04** [3].
38. t4 — t4; (8,65) [3]; **8,66**; 8,67 [5]; 8,67; **8,71** [4].

Примечание. После номера соединения дается его формула в сокращенном виде (заместители обозначаются следующим образом: H — 0, CH<sub>3</sub> — 1, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> — 2, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> — 3, *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> — i3 и т. д.; сокращение i3—t4 означает (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH—CO—C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). ПИ даны в порядке роста величины. Данные, полученные ФЭС-методом, даются просто цифрами, ФИ-методом — в скобках. Данные, полученные спектроскопическим методом, обозначены буквой с. Сильно различающиеся литературные данные и величины ПИ, полученные по уравнению (1) выделены жирным шрифтом. Литературный источник приведен только для важной серии, остальные взяты из [2, 12].

Кроме того, регрессоры можно выразить через число углеродных атомов в соответствующих позициях ( $i_k$ ) (см. в табл. 2 последний столбец).

В дальнейшем 22 сильноразличающихся значения исключены из обработки, в частности все из [6], так как оказались на 0,1 эВ ниже, чем у других авторов.

Как видно из табл. 2, 100 величин ПИ 35 альдегидов и кетонов описываются с хорошей точностью уравнением (1) (регрессия А). Стандартная ошибка описания  $s = 0,018$  эВ, множественный коэффициент корреляции  $R = 0,9995$ . Кетоны (24 соединения) можно описать равнозначно более простым видом уравнения (1) (регрессия Б). Сравнение (табл. 1) величин, вычисленных по уравнению (1) (выделены), с экспериментальными ПИ показало, что соблюдается хорошее согласие ( $s = 0,021$  эВ) с результатами [5], а также [1] и [4]. Однако значение ПИ для бутанала (№ 4) в [4] на 0,1 эВ ниже и для диметил-3,3-бутанона-2 (№ 24) и пентанала (№ 5) в [1] на 0,05 эВ выше, чем было получено по уравнению (1).

Свободный член регрессии А соответствует ПИ формальдегида и свободный член регрессии Б — ПИ ацетона (см. табл. 1). Обращает на себя внимание факт, что в регрессии А коэффициенты  $a_1 - a_5$  отрицательные, а коэффициенты  $a_6 - a_{10}$  положительные и в их величинах наблюдается эффект затухания с удалением атомов от центра  $|a_1| > |a_2| > \dots > |a_5|$  и  $a_6 > a_7 > a_{10}$ .

В нашей работе в отличие от [11], где приведены ПИ для алкинов, оказалось необходимым учесть взаимодействия между вторыми атомами углерода (регрессор  $x_9$ ) и первыми и третьими атомами углерода (регрессор  $x_{10}$ ). Вполне естественно, что выпадение регрессоров  $x_1, x_6, x_7, x_{10}$  в случае кетонов (регрессия Б), является результатом соблюдения следующих пропорциональностей:  $x_1 \approx x_6, x_2 \approx x_7, x_3 \approx x_{10}$ .

Таблица 2

Коэффициенты и статистики уравнения (1)  
Выражение регрессоров через числа углеродных атомов

|                   | Регрессия А        | Регрессия Б        | Выражение регрессоров<br>через числа углеродных<br>атомов $i_k$ |
|-------------------|--------------------|--------------------|---|
|                   | $N = 100, M = 10$  | $N = 60, M = 6$    |   |
| $a_0$             | $10,882 \pm 0,007$ | $9,710 \pm 0,005$  | —   |
| $a_1$             | $-0,669 \pm 0,009$ | —                  | $x_1 = i_1 + i'_1$  |
| $a_2$             | $-0,250 \pm 0,005$ | $-0,207 \pm 0,004$ | $x_2 = i_2 + i'_2$  |
| $a_3$             | $-0,128 \pm 0,004$ | $-0,092 \pm 0,003$ | $x_3 = i_3 + i'_3$  |
| $a_4$             | $-0,066 \pm 0,006$ | $-0,062 \pm 0,007$ | $x_4 = i_4 + i'_4$  |
| $a_5$             | $-0,038 \pm 0,012$ | $-0,035 \pm 0,015$ | $x_5 = i_5 + i'_5$  |
| $a_6$             | $0,166 \pm 0,013$  | —                  | $x_6 = i_1 i'_1$  |
| $a_7$             | $0,043 \pm 0,005$  | —                  | $x_7 = i_1 i'_2 + i'_1 i_2$                                     |
| $a_8$             | $0,010 \pm 0,003$  | $0,010 \pm 0,004$  | —   |
| $a_9$             | $0,015 \pm 0,002$  | $0,015 \pm 0,02$   | $x_9 = i_2 i'_2$  |
| $a_{10}$          | $0,036 \pm 0,005$  | —                  | $x_{10} = i_1 i'_3 + i'_1 i_3$                                  |
| $n$               | 35                 | 24                 |   |
| $R$               | 0,9995             | 0,9983             |   |
| $S$               | 0,018              | 0,018              |   |
| $S\%$             | 0,81               | 1,64               |   |
| $\Delta y_{\max}$ | 0,038              | 0,037              |   |

Примечание.  $N$  — число значений ПИ, включенных в корреляцию,  $M$  — число регрессоров,  $n$  — число соединений,  $R$  — множественный коэффициент корреляции,  $s$  — стандартная ошибка,  $\Delta y_{\max}$  — максимальное отклонение,  $s\% = s \cdot 100 / \Delta y_{\max}$  (где  $\Delta y_{\max}$  — максимальный диапазон изменения ПИ).

Сравнение результатов разных методов расчета первого ПИ альдегидов и кетонов (табл. 3) показывает, что в принципе эти методы можно использовать для вычисления первых ПИ всех представленных в табл. 1 соединений. Величины энергии высшей занятой орбитали, рассчитанные по полуэмпирическому методу ЧПДП [5,6], отличаются от значений первого ПИ на несколько электронвольт. Однако, в этих изменениях отмечается, в общем, правильная последовательность. Нами для сравнения методов приводятся данные (наши оценки) о точности линейной корреляции между энергией высшей занятой орбитали [5,6] и первым ПИ.

Таблица 3

Сравнение точности описания ПИ альдегидов и кетонов разными методами

| Метод расчета                    | Номер соединения по табл. 1            | Число соединений $n$ | $s$  | $s\%$ |
|----------------------------------|--|----------------------|------|-------|
| Полуэмпирический метод [5]       | 13—16, 21—24, 26, 33, 35, 37, 38       | 13                   | 0,05 | 5     |
| ССП МО расчета приближения ЧПДП  | 5—7, 15—17, 28—30, 33                  | 10                   | 0,07 | 12    |
| Пятипараметровая корреляция [10] | 1—5, 8, 9, 13—16, 21—22, 24, 28, 30—38 | 24                   | 0,11 | 2,6   |
| Экспоненциальная зависимость [9] | 2—6, 8—17, 21—28, 31, 33, 35, 37, 38   | 28                   | 0,07 | 4,8   |
| Уравнение (1)                    | 1—6, 8—18, 20—28, 30—38                | 35                   | 0,02 | 0,8   |

Корреляционный метод, использованный в [10], довольно универсален, пятипараметровым уравнением описываются не только 24 альдегида и кетона, но и 18 их галогенидных производных. Расчеты экспоненциальной зависимости сделаны нами по формуле и параметрам, представленным в [9]. Характеристикой точности описания можно считать кроме стандартной ошибки  $s$  еще ее выражение относительно максимального диапазона изменения ПИ ( $s\% = s 100/\Delta \text{ПИ}_{\text{max}}$ ). Как видно из табл. 3, наш метод отличается хорошей точностью описания.

Статистическая обработка выполнена на ЭВМ ЕС-1022 Института астрофизики и физики атмосферы АН ЭССР по программе линейного регрессионного анализа алгоритмом из [13]. Авторы благодарны Яану Пелту за любезное предоставление программ вычисления.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Watanabe, P., Nakayama, T., Mottl, J. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., 2, 369—382 (1962).
2. Вилесов Ф. И. Успехи фотоники, вып. 1, 5—45 (1969).
3. Вилесов Ф. И. ДАН СССР, 132, 1332—1334 (1960).
4. Cocksey, B. J., Eland, J. H. D., Danby, C. J. J. Chem. Soc. (B), 790—792 (1971).
5. Hernandez, R., Masclet, P., Mouvier, G. J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom., 10, 333—347 (1977).
6. Aschmore, F. S., Burgess, A. R. J. Chem. Soc. Farad. Trans. II, 74, 734—742 (1978).
7. Коппель И. А., Мельдер У. Х., Пиквер Р. И. Реакц. способн. орган. соед., 18, 83—110 (1981).
8. Levitt, B. W., Levitt, L. S. Chem. Ind. (London), № 18, 724—725 (1972).
9. Bachiri, M., Mouvier, G., Carlier, P., Dubois, J. E. J. chim. phys., 77, 899—905 (1980).

10. Коппель И. А., Мельдер У. Х., Пиквер Р. И. Реакц. способн. орган. соед., 18, 366—381 (1981).
11. Пылдоя П., Вийк Т. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., 34, № 1, 86—92 (1985).
12. Levin, R. D., Lias, S. G. Ionization potential and appearance potential measurements 1971—1981. Natl. Stand. Ref. Date Ser. 71. Washington, 1982.
13. Gentleman, W. M. Appl. Statistics, 23, 448—454 (1974).

Институт физики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
18/III 1985

Институт астрофизики и физики атмосферы  
Академии наук Эстонской ССР

P. PÕLDOJA, T. VIIK

## IONISATSIOONIPOTENTSIAALI ARVUTAMINE STRUKTUURIÜHIKUTE-VAHELISTE INTERAKTSIOONIDE ARVU JÄRGI

### 2. Aldehüüdid ja ketoonid

Aldehüüdide ja ketoonide esimese adiabaatse ionisatsioonipotentsiaali sõltuvus formaalsete interaktsioonide arvust molekulis on antud künneparameetrilise lineaarse võrrandi kujul. Esimesed viis parameetrit näitavad erinevates asendites olevate süsinike arvu mõju ionisatsiooni potentsiaalile. Viimase viie parameetriga esitatakse asendajatevaheline ja hargnevates alküülrühmades ahelatevaheline interaktsioon. Kirjelduse täpsus 35 aldehüüdi ja ketooni jaoks on hea (standardviga 0,02 eV).

P. PÕLDOJA, T. VIIK

## CALCULATION OF IONIZATION POTENTIAL ON THE BASIS OF THE NUMBER OF INTERACTIONS BETWEEN STRUCTURE UNITS

### 2. Aldehydes and ketones

The first adiabatic ionization potential of aldehydes and ketones as a dependence of the number of formal interactions is given in the form of a 10-parameter equation. The first five parameters indicate the influence of the number of variously-positioned carbon atoms on ionization potential. The last five parameters represent the intersubstitute and, in branching alkyl groups, the interchain interaction. The description precision for 35 aldehydes and ketones is good (standard error 0.02 eV).

