

П. ПЫЛДОЯ

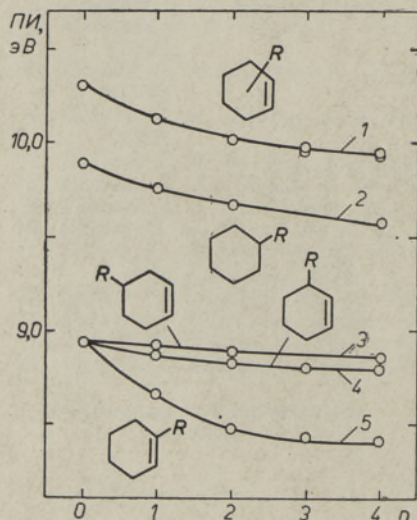
ВТОРОЙ ПОТЕНЦИАЛ ИОНИЗАЦИИ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ
ЦИКЛОГЕКСЕНОВ

P. PÕLDOJA. ALKÜÜLASENDATUD TSÜKLOHEKSEENIDE TEINE IONISATSIOONIPOTENTSIAAL

P. POLDJA. SECOND IONIZATION POTENTIAL OF ALKYL SUBSTITUTED CYCLOHEXENES

(Представил В. Хижняков)

Ранее нами было найдено [1], что первый потенциал ионизации (ПИ) алкилциклогексенов значительно зависит от позиции заместителя (см. рисунок, кривые 3—5). Введение в циклогексен алкильной группы в положении 1 относительно двойной связи вызывает намного большее понижение первого ПИ (рисунок, кривая 5), чем в положениях 3 и 4 (кривые 4 и 3 соответственно). В настоящей работе обсуждаются результаты определения величин второго ПИ монозамещенных циклогексенов (таблица). ПИ были измерены методом фотоионизации на аппаратуре, в принципе схожей с описанной К. Ватанабе [2]. В отличие от методики [2] измерения проведены в режиме полного поглощения света парами исследуемого вещества. Второй ясно выраженный изгиб на кривой эффективности ионизации мы считаем вызванным прямой ионизацией, а не автоионизационным переходом. Близкие результаты, полученные методом фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) [3—6], подтверждают такую интерпретацию. Как и в [7, 8], энергия на втором изгибе рассматривается как второй адиабатический ПИ. Воспроизводимость результатов не хуже $\pm 0,02$ эВ.



Второй ПИ циклогексена, первый ПИ циклогексана и вообще алканов соответствуют удалению электрона от наивысшей σ -орбитали этих соединений, которой в зависимости от модели расчета приписывается в основном либо C—H [9] либо C—C характер [10]. В нормальных изомерных алканах первый σ -ПИ не зависит от позиции π -связи, из чего по соображениям симметрии [11] следует, что основными компонентами соответ-

Зависимость второго ПИ 1-, 3- и 4-н-алкил-1-циклогексенов от числа углеродных атомов в алкильном заместителе n (1) и сравнение с соответствующими зависимостями первого потенциала [1] циклогексенов (2), 4-н-алкил-1-циклогексенов (3), 3-н-алкил-1-циклогексенов (4) и 1-н-алкил-1-циклогексенов (5).

Значения второго адиабатического ПИ циклоалкенов

Соединение	ПИ, эВ	ПИ метода ФЭС, эВ
Циклогексен	10,30	10,29 [3] 10,43 [4] 10,1 [5]
3-Метил-1-циклогексен	10,13	
4-Метил-1-циклогексен	10,13	
1-Этил-1-циклогексен	10,02	
3-Этил-1-циклогексен	10,02	
4-Этил-1-циклогексен	10,01	
1-Пропил-1-циклогексен	9,94	
3-Пропил-1-циклогексен	9,97	
1-Бутил-1-циклогексен	9,94	
3-Бутил-1-циклогексен	9,94	
4-Бутил-1-циклогексен	9,93	
1-Метил-1-циклопентен	10,77	
3-Метил-1-циклопентен	10,74	10,76 [6]

ствующей молекулярной орбитали являются $C2p$ -орбитали, которые находятся в плоскости углеродной цепи. Наличие у циклогексана в первой полосе ФЭ спектра структуры $C—C$ деформационного колебания [12] также согласуется с $C—C$ характером наивысшей σ -орбитали.

В первом σ -ПИ циклогексенов и циклогексанов нами обнаружены следующие аналогичные черты (см. рисунок, кривые 1—2):

1. Значения σ -ПИ исследованных алкильных производных циклогексенов определяются только размером алкильной группы, а не положением заместителя по отношению к двойной связи.
2. Каждый алкильный заместитель вызывает почти равное падение первого σ -ПИ в циклогексене и циклоалкане.
3. Величины второго ПИ циклогексенов примерно на 0,4 эВ выше, чем первые ПИ соответствующих циклогексанов.

Эти результаты σ -ПИ объяснимы в случае, когда удаление электрона происходит в основном из $C—C$ связи в участке цикла, где присоединяется алкильная группа. При этом действие включения π -связи должно быть почти равномерным по всем $C—C$ связям цикла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ранг С., Пылдоя П., Талвари А. Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 23, № 4, 354—357 (1974).
2. Watanabe, K. J. Chem. Phys., 22, № 9, 1564—1570 (1954).
3. Al-Jobouri, M. I., Turner, D. W. J. Chem. Soc., № 11, 4434—4441 (1964).
4. Demeo, D. A., Yench, A. J. J. Chem. Phys., 53, № 12, 4536—4543 (1970).
5. Bischof, P., Heilbronner, E. Helv. Chim. Acta, 53, № 7, 1677—1682 (1970).
6. Mc Alduff, E. J., Caramella, P., Houk, K. N. J. Amer. Chem. Soc., 100, № 1, 105—110 (1978).
7. Потанов В. К., Южакова О. А. ДАН СССР, 192, № 1, 131—134 (1970).
8. Aihara, J., Inokuchi, H. Chem. Lett., № 4, 421—423 (1973).
9. Turner, D. W. Adv. Phys. Org. Chem., 4, № 2, 31—71 (1966).
10. Dewar, M. J. S., Worley, S. D. J. Chem. Phys., 50, № 2, 654—667 (1969).
11. Ashmore, F. S., Burgess, A. R. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 74, 734—742 (1978).
12. Ikuta, S., Yoshihara, K., Shiokawa, T., Jinno, M., Yokoyama, Y., Ikeda, S. Chem. Lett., № 12, 1237—1240 (1973).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
3/II 1983